

# ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE CH<sub>4</sub> EN HIDRATOS sII DE CH<sub>4</sub>+THF USANDO SIMULACIONES MONTE CARLO

## ANALYSIS OF THE CH<sub>4</sub> STORAGE CAPACITY IN THE CH<sub>4</sub>+THF sII HYDRATES USING MONTE CARLO SIMULATIONS

**Florianne Castillo-Borja\*<sup>1</sup>, Richart Vázquez-Román<sup>2</sup>, Christian O. Díaz-Ovalle<sup>3</sup>,  
Ulises I. Bravo-Sánchez<sup>1</sup>**

(1) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química, Av. López Mateos 1801 Ote, Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, Ags., 20256 - México

(2) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Química, Av. García Cubas s/n, Celaya, Gto., 38010 - México

(3) Tecnológico Nacional de México//Instituto Tecnológico de Roque, Departamento de Ingenierías, km 8 carretera Celaya-Juventino Rosas km 8, Celaya, Gto., 38110 - México

\*autor de contacto (e-mail: floriannecb@gmail.com)

*Recibido: 04/05/2018 - Evaluado: 27/06/2018 - Aceptado: 24/08/2018*

### RESUMEN

Se realizaron simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs para estudiar los efectos de la temperatura y la concentración inicial del THF, en la capacidad de almacenamiento del hidrato de CH<sub>4</sub>+THF sII. El rango de temperaturas y concentraciones analizadas son 293-303 K y 0.5-5.5 % mol, respectivamente. Se observó que al aumentar la temperatura se incrementa la cantidad de metano que puede almacenarse en las cavidades del hidrato sII. Se calculó un parámetro de orden angular que permitió detectar metano dentro de las cavidades grandes del hidrato sII para todas las condiciones de temperatura analizadas. Para investigar el efecto de la concentración de THF se realizaron simulaciones con diferentes concentraciones iniciales de THF en la fase líquida. Se observó, con los modelos utilizados, una concentración crítica del THF alrededor del 1.5 % mol en la fase líquida a 293 K, que conduce a una mayor ocupación del metano en las cavidades del hidrato sII.

### ABSTRACT

Monte Carlo simulations on the Gibbs ensemble to study the effect of temperature and the initial THF concentration on the cage occupancies of CH<sub>4</sub>+THF sII hydrate, were performed. The range of temperatures and concentrations analyzed are 293-303 K and 0.5-5.5 mol%, respectively. It is observed that the augment of temperature increases the amount of methane that can be stored in the cavities of the sII hydrate. The angular order parameter showed that methane can be found within large cavities of sII hydrate at all the conditions analyzed. To analyze the effect of the concentration of the THF were performed simulations with different initial concentrations of THF in the liquid phase. It was observed, with the models used, a critical concentration around the 1.5 % mol of THF in the liquid phase at 293 K, which gets the largest occupation of methane in hydrate sII cages.

Palabras clave: colectivo de Gibbs Monte Carlo, hidratos de CH<sub>4</sub>+THF sII, concentración crítica del huésped, parámetro de orden angular

Keywords: Gibbs ensemble Monte Carlo, CH<sub>4</sub>+THF sII hydrates, critical guest concentration, angular order parameter

## INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son compuestos de inclusión no estequiométricos, cuya estructura consiste de un enrejado formado por moléculas de agua y un huésped atrapado en la estructura cristalina. El enrejado tiene cavidades de diferentes tamaños y geometrías que se forman debido a los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Las moléculas huésped pueden ser gases como el  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  que dan estabilidad al enrejado. Los hidratos de gas forman principalmente 3 tipos de estructuras cristalinas llamadas sI, sII y sH. Las principales diferencias entre ellas son el tamaño, número y forma de sus cavidades; por lo tanto los huéspedes y las condiciones termodinámicas a las cuales existen también son diferentes (Sloan & Koh, 2007). Las cavidades en los hidratos son poliedros con la nomenclatura  $n^l$ , es decir están formados por  $l$  caras con  $n$  lados. La celda unitaria de la estructura I está formada por 2 cavidades chicas  $5^{12}$  y 6 cavidades grandes  $5^{12}6^2$ . El hidrato sII contiene en su celda unitaria 16 cavidades  $5^{12}$  y 8 cavidades  $5^{12}6^4$ . La celda unitaria de un hidrato sH está formada por 3 cavidades  $5^{12}$ , 2 cavidades  $4^35^66^3$  y 1 cavidad  $5^{12}6^8$ . Las estructuras sI y sII son las que se encuentran con mayor frecuencia en la naturaleza, de ahí la importancia de su estudio (Sloan & Koh, 2007).

Los hidratos de gas, dependiendo de la molécula huésped, usualmente se forman a temperaturas cercanas a los 273 K y presiones de al menos unos cientos de MPa. La necesidad de requerir altas presiones para mantener la estabilidad del hidrato es el principal inconveniente para la aplicación de los hidratos de gas de manera práctica y segura en diferentes procesos industriales. Algunas aplicaciones de los hidratos de gas que se han estudiado incluyen el almacenamiento de gases combustibles como  $H_2$  y  $CH_4$ , separación de contaminantes como el  $CO_2$  de efluentes gaseosos, concentración de jugos de frutas y la desalinización de agua de mar (Eslamimanesh *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2015). En estos casos, las unidades de proceso diseñadas para la formación de hidratos requieren servicios de compresión y enfriamiento a presiones elevadas, lo cual incrementa los costos experimentales en estos procesos. Por esta razón, se ha probado aplicar sustancias que favorecen la formación de hidratos a condiciones menos severas de temperatura y presión.

Algunos de estos promotores incluyen compuestos orgánicos solubles en el agua como el tetrahidrofurano (THF) (Deugd *et al.*, 2001; Seo *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2012; Ricaurte *et al.*, 2013). Las moléculas de THF son lo suficientemente grandes para estabilizar las cavidades grandes de un hidrato con estructura II. Por otra parte, el  $CH_4$  es un gas que forma hidratos con estructura I, ocupando sus cavidades grandes y chicas. Así, cuando se combinan  $CH_4$  y THF se forman hidratos con estructura II, cuyas cavidades grandes están ocupadas por moléculas de THF y las cavidades más chicas son ocupadas por el  $CH_4$ . El hidrato de  $CH_4$  con estructura I requiere para su formación mayor presión y temperaturas más bajas, en comparación con el hidrato formado por la mezcla  $CH_4$ +THF (Deugd *et al.*, 2001). Se ha encontrado que la presión de formación del hidrato de  $CH_4$ +THF alcanza un mínimo cuando la concentración de THF en la fase acuosa está alrededor del 6% mol (Deugd *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005). Sin embargo, si se incrementa la concentración del promotor se disminuye su efecto y concentraciones superiores al 10% mol tienden a inhibir termodinámicamente la formación del hidrato (Strobel *et al.*, 2009). Esta dependencia de la concentración se ha reportado para otros promotores solubles en agua cuando se alcanza el límite de solubilidad (Deugd *et al.*, 2001; Strobel *et al.*, 2009).

Por otra parte, se ha detectado la existencia de una concentración crítica del huésped (critical guest concentration, CGC) en el hidrato de  $CH_4$ +THF a través de espectroscopía RMN (Kim *et al.*, 2006). En estos estudios, cuando el hidrato se forma a partir de soluciones con una concentración molar del 5.6 % mol de THF a 268 K y 2 MPa, se ha encontrado que el  $CH_4$  ocupa solamente las cavidades chicas del hidrato, y si se disminuye esta concentración, es posible la estabilización de cavidades grandes del hidrato sII por moléculas de  $CH_4$ . La relación de ocupación de cavidades grandes a chicas fue obtenida basada en la relación de áreas de picos en el estudio de RMN en combinación con la teoría de van der Waals y Platteeuw, el principal modelo existente para describir la termodinámica de los hidratos de gas, basado en el modelo de adsorción de Langmuir y la termodinámica estadística (Sloan & Koh, 2007; van der Waals & Platteeuw, 1959). En el estudio de Kim *et al.* (2006), se incrementa la cantidad de  $CH_4$  en las cavidades grandes del hidrato sII hasta alcanzar un máximo a

concentraciones del 0.2 % mol de THF en la fase acuosa. Por debajo de la CGC, las moléculas de CH<sub>4</sub> no ocupan más las cavidades grandes del hidrato, desapareciendo por completo de estas cavidades por debajo de una concentración del 0.05 % mol de THF (Kim *et al.*, 2006). Este mismo comportamiento, de una concentración crítica del huésped, fue reportada por Susilo *et al.* (2008). Entonces, variando la concentración de THF en la fase acuosa, se puede ajustar la cantidad de CH<sub>4</sub> en las cavidades del hidrato. Una CGC ha sido observada para otras mezclas binarias que forman hidratos, tales como THF+H<sub>2</sub> (Torres *et al.*, 2011), CH<sub>4</sub>+tBuNH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>+TBA (Park *et al.*, 2008), Pirrolidina+CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>+Piperidina (Shin *et al.*, 2012).

Seo *et al.* (2003), examinaron el equilibrio de fases para sistemas con CH<sub>4</sub>+THF donde se varió la concentración del THF (5.6, 3 y 0.1 % mol) en la fase líquida acuosa. La formación del hidrato se midió siguiendo la trayectoria presión-temperatura. Para identificar la estructura del hidrato formado se utilizó espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C. Para la solución con 5.6 % mol de THF se identificó la formación de la estructura II con únicamente moléculas de THF en las cavidades grandes del hidrato. Sin embargo, para la solución con 3 % mol de THF se forman y coexisten 2 tipos de estructuras, la I y la II. El CH<sub>4</sub> ocupa las cavidades chicas del hidrato sII y las cavidades chicas y grandes del hidrato sI. Finalmente, cuando la concentración de THF se disminuye al 0.1 % mol, se detectan moléculas de CH<sub>4</sub> ocupando las cavidades grandes del hidrato sII. En otro estudio Seo *et al.* (2009), analizaron la composición de hidratos de CH<sub>4</sub>+THF aplicando espectroscopía RMN in situ y RMN de <sup>13</sup>C. En su estudio confirmaron que el CH<sub>4</sub> puede introducirse en las cavidades chicas y grandes del hidrato sII. Estos autores muestran, utilizando la teoría de van der Waals y Platteeuw, que una presión parcial suficientemente alta para el gas CH<sub>4</sub> y una solución de THF, con una concentración menor al 1 % mol puede formar hidratos sII, si las cavidades grandes tienen una ocupación cercana al 100%, sin importar el grado de ocupación de las cavidades pequeñas. Para ello proponen un mecanismo de reacción del CH<sub>4</sub> con el hidrato de THF, donde inicialmente las moléculas de CH<sub>4</sub> ocupan las cavidades chicas vacías que rodean a las cavidades grandes ya ocupadas por THF, y después de un cierto tiempo con la finalidad de mantener la estabilidad del hidrato sII, las cavidades grandes se empiezan a llenar con moléculas de CH<sub>4</sub>.

El objetivo principal de este trabajo es examinar el efecto de la temperatura y la concentración del THF, en la fase acuosa, sobre la cantidad de CH<sub>4</sub> que puede almacenar un hidrato sII de CH<sub>4</sub>+THF; empleando el colectivo de Gibbs en simulaciones Monte Carlo (GEMC NVT). Además, se explora la posibilidad de que el CH<sub>4</sub> pueda almacenarse en las cavidades grandes del hidrato sII y su dependencia con la concentración del THF en la fase acuosa. De esta forma, se intenta establecer si existe una concentración crítica del THF, que permita ajustar la cantidad de CH<sub>4</sub> que puede almacenar el hidrato, sin recurrir al uso de la teoría de van der Waals y Platteeuw.

## METODOLOGÍA

Las simulaciones Monte Carlo se hicieron para el sistema H<sub>2</sub>O+THF+CH<sub>4</sub> aplicando el colectivo de Gibbs (GEMC NVT) para tres temperaturas: 293 K, 299 K y 303 K. Estas simulaciones consisten en 3 sistemas que representan las fases líquido, vapor e hidrato. La fase hidrato consiste de 8 celdas unitarias de hidrato sII. Las coordenadas iniciales para las moléculas de H<sub>2</sub>O se obtuvieron de datos cristalográficos (Mak & McMullan, 1965). En los centros de las cavidades grandes se localizan moléculas de THF al inicio de las simulaciones. En la Figura 1 se muestra la estructura inicial para la fase hidrato, visualizada con el software MOLDRAW (Ugliengo *et al.*, 2010). En esta figura, las moléculas de H<sub>2</sub>O están representadas con el oxígeno de color rojo e hidrógenos de color blanco. Los átomos de carbono de las moléculas de THF se representan en color azul. Las líneas punteadas representan los puentes de hidrógeno que forman las moléculas de H<sub>2</sub>O. Para las tres temperaturas, las fases líquida y vapor son arreglos cúbicos con la misma composición inicial ( $x_{\text{THF}} = 0.03$ ,  $y_{\text{CH}_4} = 0.92$ ). La fase líquida inicialmente contiene H<sub>2</sub>O+THF, mientras que la fase vapor contiene CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O.

Las moléculas de CH<sub>4</sub> se modelaron empleando el campo de fuerzas OPLS-UA que considera a la molécula como un solo sitio con interacción del tipo Lennard-Jones (Jorgensen *et al.*, 1984). El efecto de usar un modelo de átomos unidos con respecto a un modelo con todos los átomos, para estudiar el grado de ocupación de cavidades

en el hidrato, ha sido estudiado por otros autores (Sizov & Piotrovskaya, 2007; Henley & Lucía, 2015; Papadimitriou *et al.*, 2018). Los resultados obtenidos indican que no hay diferencias significativas entre los dos tipos de modelos. Henley y Lucía (2015), utilizan un modelo de un solo sitio y la fracción de ocupación de las cavidades en el hidrato sI es comparable al valor experimental. Por su parte, Papadimitriou *et al.* (2018) utilizan ambos tipos de modelos para el CH<sub>4</sub> en hidratos sII y sH, pero a diferencia de este trabajo, el promotor es hipotético.

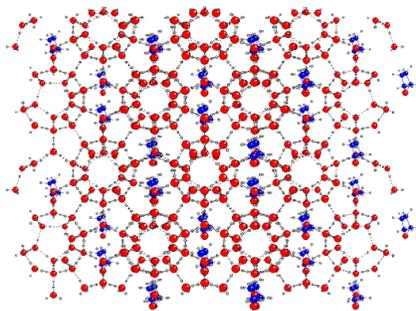


Fig. 1: Estructura inicial del hidrato sII con THF en las cavidades grandes.

Las moléculas de H<sub>2</sub>O se modelaron con el potencial intermolecular SPC-E que incluye interacciones Lennard-Jones para el oxígeno y cargas electrostáticas para todos los átomos (Berendsen *et al.*, 1987). Las moléculas de agua se consideran rígidas con una longitud de enlace O-H de 1 Å y un ángulo H-O-H de 109.47°. La elección del modelo SPC-E fue para reducir el tiempo computacional en comparación con otros modelos de 4 o más sitios de interacción. Este modelo ha sido ampliamente utilizado por otros autores en varios estudios de hidratos de gas (Susilo *et al.*, 2008; Demurov *et al.*, 2002; Chialvo *et al.*, 2002; Sizov & Piotrovskaya, 2007; Jiang & Jordan, 2010). El modelo SPC-E describe adecuadamente las propiedades del agua líquida a condiciones ambientales, pero es limitado para representar las diferentes fases cristalinas del agua. Por esta razón, se han utilizado otros modelos como el TIP4P para estudiar la cinética de formación/descomposición del hidrato (Chakraborty & Gelb, 2012; Smirnov & Stegailov, 2012). Sin embargo, Papadimitriou *et al.* (2008), han comparado la ocupación de cavidades en hidratos sH por moléculas de H<sub>2</sub>, empleando los modelos SPC-E y TIP4P con simulaciones Monte Carlo. Estos autores han encontrado resultados similares con ambos modelos para la molécula de agua. Por lo anterior, el modelo SPC-E parece ser adecuado para modelar la ocupación de las cavidades del hidrato sII en nuestro estudio.

Las moléculas de THF se describen con el potencial intermolecular OPLS-AA (Jorgensen *et al.*, 1996) con sitios de interacción que combinan la interacción Lennard-Jones y cargas electrostáticas. Las moléculas de THF son flexibles, es decir, incluyen cambios en la longitud de sus enlaces, así como flexión y torsión en sus ángulos y diedros que contribuyen a la energía total del sistema. El modelo OPLS-AA reproduce adecuadamente la densidad y entalpía de vaporización del THF líquido. En otros trabajos (Conrad *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2015) se han cambiado los parámetros de las interacciones THF-THF y THF-H<sub>2</sub>O para mejorar la predicción de la solubilidad del THF en el agua y prevenir la formación de clusters o agregados de THF que eventualmente conducirán a la formación de 2 fases líquidas inmiscibles entre sí. Sin embargo, esta situación contradice la evidencia experimental de que el THF es soluble en agua a condiciones ambientales. Existen otros estudios (Papadimitriou *et al.*, 2008; Nada, 2009; Ravipiti & Punnathanam, 2013) relacionados con simulaciones de hidratos de THF donde el potencial intermolecular del THF no se modifica, como es el caso de este estudio.

Las interacciones Lennard-Jones entre sitios de moléculas diferentes fueron calculadas aplicando una regla de combinación geométrica. Todas las interacciones se truncaron a una distancia de 10 Å de tal forma que se aplicaron correcciones para la energía y presión. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se aproximaron usando sumas de Ewald. Para calcular los promedios e incertidumbres de las variables monitoreadas durante las simulaciones se usó la técnica de promedios en bloques.

Cada simulación GEMC NVT consistió de hasta 100,000 ciclos Monte Carlo. Los movimientos muestreados en cada ciclo consistieron de cambios de volumen, transferencia de moléculas entre las diferentes fases (líquido, hidrato o vapor), re-insersión de moléculas en otro punto de la misma caja de simulación, intercambio de centros de masa de dos moléculas diferentes dentro de la misma caja de simulación, traslación y rotación de los centros de masa moleculares. Las probabilidades de cada movimiento en un ciclo MC dadas fueron: 0.1, 9.9, 20, 10, 30 y 30%, respectivamente. El desplazamiento y rotación máximo permitido fue dinámicamente ajustado para aceptar el 50% de los movimientos intentados. Es importante resaltar que las moléculas de agua en el hidrato tienen movimiento de traslación y rotación, por lo que el enrejado del hidrato no es rígido, como es una de las principales suposiciones de la teoría de van der Waals y Platteeuw. Las moléculas de CH<sub>4</sub> pueden insertarse en cualquier posición del hidrato; siendo posible incluso que una molécula huésped pueda ocupar doblemente cualquier cavidad. Las interacciones del huésped no se calculan únicamente con la capa más cercana de moléculas de agua vecinas, sino con todas aquellas que la rodean. De esta manera, se sobreponen otras de las consideraciones más importantes de la teoría de van der Waals y Platteeuw.

Durante las simulaciones está permitido el intercambio de todas las moléculas, excepto de las moléculas de agua que forman la estructura del hidrato, esto es para disminuir la posibilidad de disociación del hidrato. Sin embargo, las moléculas de agua de las fases fluidas pueden intercambiarse con la fase hidrato y permitir el crecimiento del hidrato de gas. Todas las simulaciones se realizaron utilizando el software MCCCSTowhee (Martin, 2018). Para analizar el efecto de la concentración del THF en la fase acuosa sobre el grado de ocupación de CH<sub>4</sub> en la fase hidrato, se estudiaron diferentes concentraciones del THF en la fase líquida desde un 0.5 hasta un 5.5 % mol a 293 K, para dilucidar si es posible con los modelos empleados en las simulaciones Monte Carlo observar la ocupación de CH<sub>4</sub> en las cavidades grandes del hidrato sII.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se hicieron simulaciones en el colectivo de Gibbs (GEMC NVT) para el sistema Hidrato II-Líquido-Vapor. Las especies presentes en el sistema son H<sub>2</sub>O, THF y CH<sub>4</sub>. Se probaron diferentes temperaturas para analizar su efecto en la composición del hidrato. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para la composición promedio del hidrato de CH<sub>4</sub>+THF para las tres temperaturas analizadas. En este caso se supone que el metano solamente ocupa las cavidades chicas del hidrato (CH<sub>4s</sub>), y que las cavidades grandes están ocupadas únicamente por moléculas de THF (THF<sub>L</sub>). La composición ideal del hidrato sII es 16M<sub>S</sub>•8M<sub>L</sub>•136H<sub>2</sub>O, donde M<sub>S</sub> y M<sub>L</sub> son las moléculas de huésped que ocupan las cavidades chicas y grandes, respectivamente (Sloan & Koh, 2007).

Tabla 1: Composición promedio del hidrato CH<sub>4</sub>+THF sII a diferentes temperaturas.

Temperatura	Composición promedio
293 K	5.03CH <sub>4s</sub> •6.72THF <sub>L</sub> •136H <sub>2</sub> O
299 K	8.10CH <sub>4s</sub> •6.11THF <sub>L</sub> •136H <sub>2</sub> O
303 K	8.26CH <sub>4s</sub> •6.08THF <sub>L</sub> •136H <sub>2</sub> O

Los resultados en la Tabla 1 muestran que aún cuando cada simulación comienza con la misma composición para el hidrato y las fases fluidas, el efecto de una mayor temperatura causa que la cantidad de CH<sub>4</sub> almacenado en el hidrato se incremente, mientras que la cantidad de THF en el hidrato permanezca con muy pequeños cambios. Este incremento se puede explicar en el relajamiento de la estructura del hidrato con la temperatura y posiblemente por esta razón, las cavidades sean más fácilmente ocupadas por el metano. Los resultados de la Tabla 1 indican además, que algunas moléculas de THF dejan las cavidades grandes y son distribuidas en las otras fases fluidas. Los resultados aquí obtenidos se pueden comparar con los de Seo *et al.* (2003), quienes muestran que las moléculas de CH<sub>4</sub> residen en las cavidades pequeñas con una fracción de ocupación del 0.592 y 0.368 cuando la concentración del THF en la fase acuosa es del 3 y 5.6 % mol, respectivamente. En este trabajo, la concentración del THF es del 3 % mol y la fracción de ocupación por moléculas de CH<sub>4</sub> varía desde 0.314 hasta 0.516 para las temperaturas de 293 K y 303 K, respectivamente. El

efecto de la temperatura sobre la cantidad de CH<sub>4</sub> almacenado en el hidrato fue también analizado por Deugd *et al.* (2001), quienes emplearon la teoría de van der Waals y Platteeuw (van der Waals & Platteeuw, 1959) y determinaron que el THF ocupa el 100% de las cavidades grandes del hidrato sII, mientras que el CH<sub>4</sub> ocupa el 65% y 84% de las cavidades chicas para las temperaturas de 293 K y 303 K, respectivamente.

Para verificar la estabilidad de los sistemas, se comparó la presión obtenida en las simulaciones GEMC NVT con el diagrama de equilibrio de fases presión-temperatura y se verificó que para las tres temperaturas la presión obtenida está en la región de coexistencia hidrato II-líquido-vapor (Sloan & Koh, 2007).

Además, se monitoreó el potencial químico para el CH<sub>4</sub> en cada una de las fases presentes hasta que alcanzara el equilibrio y fuera similar en las fases presentes. El CH<sub>4</sub> es la molécula que tiene mayor intercambio entre las tres fases, a diferencia del THF que por su tamaño tiene menor probabilidad de éxito para moverse entre las fases y del H<sub>2</sub>O que está restringido su movimiento en la fase del hidrato. La Figura 2 muestra que el potencial químico del CH<sub>4</sub> ha alcanzado el equilibrio termodinámico entre las tres fases presentes.

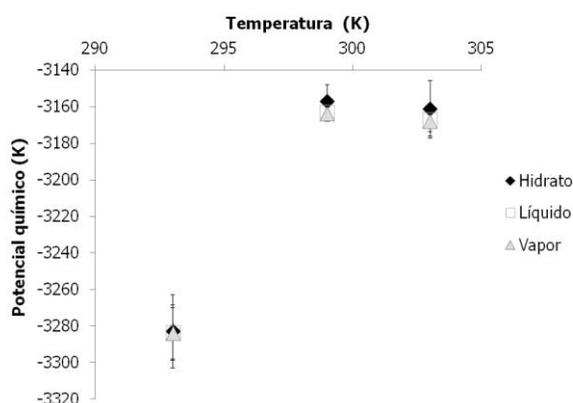


Fig. 2: Potencial químico del CH<sub>4</sub> en las fases hidrato (H), líquido (L) y vapor (V) a diferentes temperaturas.

Para analizar la estabilidad mecánica de la fase hidrato se calcularon las funciones de distribución radial (RDF) y un parámetro de orden angular (AOP) para cada molécula de agua que conforma el hidrato. Estos métodos han sido ampliamente utilizados por otros autores para analizar los procesos de formación o disociación de los hidratos de gas (Geng *et al.*, 2010; Iwai *et al.*, 2010; Báez & Clancy, 1994; English *et al.*, 2005; Myshakin *et al.*, 2009).

Las RDFs calculadas para el sitio del oxígeno en las moléculas de H<sub>2</sub>O en el enrejado del hidrato con respecto al oxígeno de las moléculas de THF se muestran en la Figura 3. En estas RDFs, se observa un pico alrededor de los 5 Å que coincide con el radio de la cavidad grande en el hidrato sII. La amplitud de este pico en la RDF se debe a que la RDF se calcula con respecto al oxígeno del THF y no con respecto al centro de masa de la molécula. Además, la dispersión se debe en parte al tamaño de la cavidad donde la molécula de THF puede estar orientada en diferentes posiciones alrededor del centro de la cavidad.

La Figura 4 muestra la RDF del hidrógeno de la molécula de agua en el hidrato y el oxígeno del THF. La RDF muestra un pico alrededor de los 1.5 Å, lo cual confirma la existencia de puentes de hidrógeno entre el huésped THF y el H<sub>2</sub>O del enrejado, como lo mostraron Ravipiti y Punnathanam (2013). Esta interacción se puede deducir también con el pico que existe alrededor de los 2.5 Å en la RDF de la Figura 3. Los puentes de hidrógeno inducen defectos cristalográficos, del tipo L-Bjerrum, en el enrejado que forman las moléculas de agua en el hidrato, afectando la estabilidad del hidrato y sus propiedades dieléctricas. Estos resultados también los mostraron Alavi *et al.* (2009), en hidratos de THF utilizando simulaciones de Dinámica Molecular.

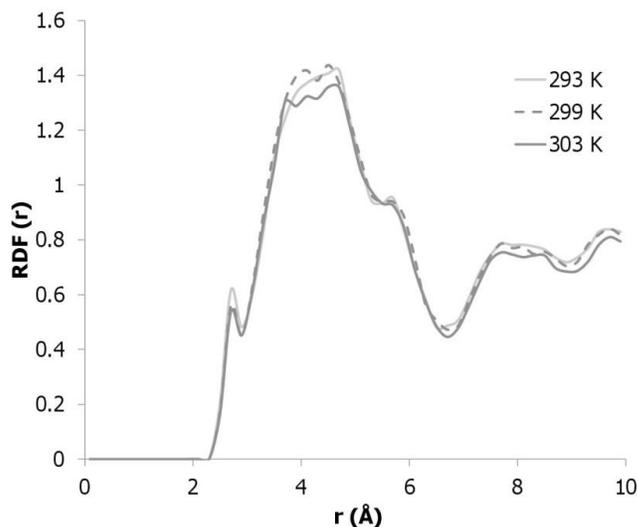


Fig. 3: Función de distribución radial para el oxígeno del H<sub>2</sub>O y el oxígeno del THF en el hidrato.

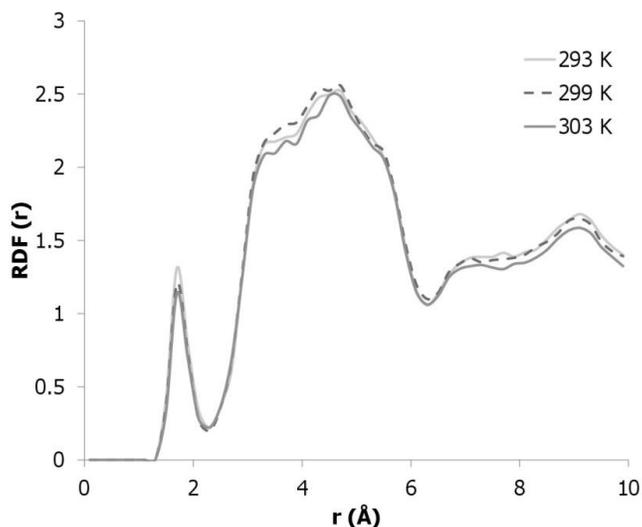


Fig. 4: Función de distribución radial para el hidrógeno del H<sub>2</sub>O y el oxígeno del THF en el hidrato.

Se calcularon las RDFs para el sitio del oxígeno del H<sub>2</sub>O en el hidrato y las moléculas de CH<sub>4</sub> (ver Figura 5). Se observa un pico a una distancia de aproximadamente 3.91 Å, lo que coincide con el radio promedio de las cavidades chicas del hidrato sII (Sloan & Koh, 2007). Las cavidades grandes en este tipo de hidrato tienen un radio promedio de 4.73 Å (Sloan & Koh, 2007). Sin embargo, los resultados mostrados en la Figura 5 indican que el CH<sub>4</sub> ocupa principalmente las cavidades chicas del hidrato sII. En el caso de que existiera ocupación de las cavidades grandes por moléculas de CH<sub>4</sub>, se observaría una doble cresta en el primer pico de esta RDF. La altura del pico a 3.91 Å disminuye conforme aumenta la temperatura lo que indica un cambio en la estructura del hidrato, estando más distorsionada a temperaturas mayores.

El análisis de las RDFs sirvió para detectar la permanencia de la estructura del hidrato sII en las simulaciones y que el metano ocupa principalmente las cavidades pequeñas. Para investigar si existe ocupación del CH<sub>4</sub> en las cavidades grandes se calcularon parámetros de orden angular (AOP) para las moléculas de H<sub>2</sub>O en el hidrato.

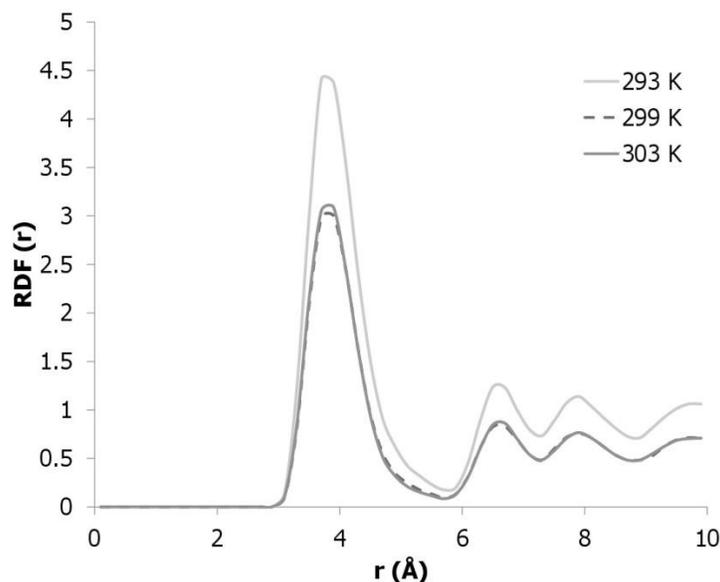


Fig. 5: Función de distribución radial para el oxígeno del H<sub>2</sub>O y las moléculas de CH<sub>4</sub> en el hidrato.

Este parámetro ha sido calculado por otros autores para sistemas con hidratos (Báez & Clancy, 1994; English *et al.*, 2005; Myshakin *et al.*, 2009). El parámetro provee una medida de la desviación de un arreglo perfectamente tetraédrico en las moléculas de H<sub>2</sub>O del enrejado del hidrato. Cuando las moléculas de H<sub>2</sub>O forman ángulos de 109.47° con sus moléculas de agua vecinas, el parámetro AOP tiene un valor de cero. El parámetro AOP tiene un valor menor a 0.4 cuando las moléculas de H<sub>2</sub>O forman parte de un sistema cristalino como los hidratos de gas, mientras que para el agua líquida el parámetro AOP tiene un valor alrededor de 0.8. El parámetro AOP se calcula para cada molécula de H<sub>2</sub>O *i* de acuerdo a la ecuación 1 (Myshakin *et al.*, 2009):

$$AOP_i = \sum_{j=1}^{n_i-1} \sum_{k=j+1}^{n_i} [(|\cos \theta_{jik}| \cos \theta_{jik}) + \cos^2(109.47)]^2 \quad (1)$$

Donde  $\theta_{jik}$  es el ángulo entre el oxígeno de la molécula de H<sub>2</sub>O *i* con cualquiera de los otros 2 oxígenos de las moléculas de H<sub>2</sub>O vecinas, *j* y *k*. La suma se realiza sobre todas las *n<sub>i</sub>* moléculas de H<sub>2</sub>O vecinas de la molécula *i* dentro de un radio de 3.5 Å.

El parámetro AOP permite identificar si las cavidades que ocupan las moléculas huésped son chicas o grandes o bien si se trata de cavidades incompletas. Para cada molécula de CH<sub>4</sub> se identifica el número de moléculas de H<sub>2</sub>O (nh) que están localizadas a una distancia menor a 5.5 Å y que posea un AOP < 0.4. Para el hidrato sII, las moléculas huésped tienen nh = 28 moléculas de H<sub>2</sub>O alrededor en una cavidad grande (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>), mientras que tienen nh = 20 moléculas de H<sub>2</sub>O alrededor si se encuentran dentro de una cavidad pequeña (5<sup>12</sup>). Para un número de moléculas de H<sub>2</sub>O nh alrededor de 10 a 14 se considera que la molécula huésped está dentro de una cavidad incompleta. Este parámetro se calculó para cada una de las tres temperaturas analizadas en este trabajo y, posteriormente, se identificó el número nh de moléculas de H<sub>2</sub>O que rodean a cada molécula de CH<sub>4</sub> para así determinar si se encuentran en una cavidad chica, grande o incompleta. Los resultados obtenidos

indican que existen en promedio  $2.8 \pm 1.5$ ,  $3.5 \pm 1.3$  y  $2.7 \pm 1.2$  moléculas de  $\text{CH}_4$  en cavidades grandes para las temperaturas de 293, 299 y 303 K, respectivamente. Además, se identificaron un gran número de cavidades incompletas, sobre todo en la periferia de la celda de simulación.

En una de las configuraciones, donde se detectó por medio del parámetro AOP, la ocupación de cavidades grandes por moléculas de  $\text{CH}_4$ , se identificó y aisló una molécula de  $\text{CH}_4$  con  $n_h = 28$ . Las coordenadas de esta molécula así como de las 28 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que la rodean a una distancia menor a  $5.5 \text{ \AA}$  y tienen un AOP  $< 0.4$  se visualizan en la Figura 6 con el software MOLDRAW (Ugliengo *et al.*, 2010). En la Figura 6, la molécula de  $\text{CH}_4$  está de color verde y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  tienen el oxígeno de color rojo y los hidrógenos en blanco, mientras que las líneas punteadas representan los puentes de hidrógeno. Como se muestra en esta Figura se aprecia que es una cavidad  $5^{12}6^4$ .

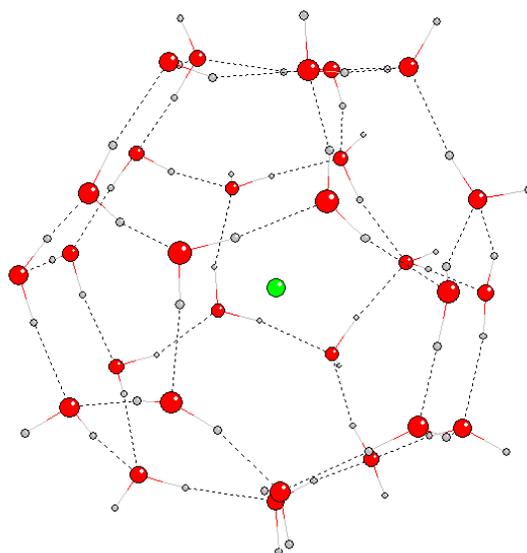


Fig. 6: Imagen de una cavidad grande  $5^{12}6^4$  ocupada por una molécula de  $\text{CH}_4$  a 293 K.

Con el objetivo de investigar el efecto de la concentración del THF en la fase líquida, sobre la cantidad de  $\text{CH}_4$  que puede almacenar el hidrato, se varió la concentración inicial del THF desde 0.5 hasta 5.5 % mol para la temperatura de 293 K. La metodología en estas simulaciones fue la misma descrita anteriormente, es decir, están permitidos los mismos movimientos Monte Carlo y las simulaciones comenzaron a partir de una fase hidrato sII con las cavidades grandes ocupadas por moléculas de THF.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en esta segunda parte del estudio. De acuerdo con estos resultados, el número promedio de moléculas de  $\text{CH}_4$  en la fase hidrato tiene cambios significativos, cuando la simulación comienza con diferente composición del THF en la fase líquida. Se observa que la cantidad total de  $\text{CH}_4$  almacenada en el hidrato tiene un máximo alrededor de la composición de 3% mol de THF en la fase líquida.

Tabla 2: Número promedio de moléculas de  $\text{CH}_4$  en el hidrato para distintas concentraciones de THF a 293 K.

$x_{\text{THF}}$	$\text{CH}_4$ total	Cavidades $5^{12}$	Cavidades $5^{12}6^4$
0.005	92	24.5	4.7
0.015	98	29.2	6.7
0.030	90	21.4	4.6
0.055	87	20.8	3.8

El cálculo del parámetro AOP permitió identificar las cavidades grandes ocupadas por las moléculas de CH<sub>4</sub> en el hidrato sII para todas las concentraciones de THF analizadas. Se observó una mayor ocupación de moléculas de metano para la concentración inicial de 1.5 % mol, lo cual sugiere que con los modelos utilizados fue posible detectar una concentración crítica del THF que permite modificar la cantidad de CH<sub>4</sub> que puede almacenar el hidrato. Posiblemente, esta concentración del THF representa un equilibrio entre el efecto que tiene el THF como promotor e inhibidor, así como lo sugieren otros autores (Deugd *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005; Strobel *et al.*, 2009). Sin embargo, es necesario ahondar con mayores estudios al respecto, para concluir si esta es la razón por la que se presenta esta concentración crítica.

## CONCLUSIONES

El uso del THF, como promotor de la formación de hidratos, permite un almacenamiento de CH<sub>4</sub> en hidratos sII bajo condiciones más seguras de presión y temperatura, con respecto a los hidratos de CH<sub>4</sub> sI. En el rango de temperaturas analizado en este trabajo, se ha observado que la cantidad de CH<sub>4</sub> almacenado sí depende de la temperatura. Además, se observó que el CH<sub>4</sub> puede estabilizar ambos tipos de cavidades del hidrato sII, aunque las cavidades grandes ocupadas por el CH<sub>4</sub> son una minoría, con respecto a su ocupación en las cavidades chicas. El cálculo del parámetro AOP fue bastante útil para identificar el tipo de cavidad ocupada por los huéspedes, aunque solo permite identificar cavidades completas y será necesario aplicar en un futuro otro tipo de parámetro de orden para identificar el tipo de cavidad que formarán las cavidades incompletas. Finalmente, en las simulaciones se observó una concentración crítica del THF que modifica la cantidad de CH<sub>4</sub> almacenado en el hidrato. En este estudio los modelos empleados permitieron detectar que se obtiene una mayor cantidad de CH<sub>4</sub> en el hidrato, almacenado en ambos tipos de cavidades, para una concentración inicial de 1.5 % mol de THF en la fase líquida. En futuros estudios se planea estudiar la coexistencia de las tres fases hidrato-líquido-vapor empleando simulaciones de Dinámica Molecular lo cual permitirá incluir el estudio de la cinética de formación del hidrato.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el tiempo de computo otorgado por LANCAD y CONACYT en la supercomputadora Yoltla/Miztli/Xiuhcoatl en el LSVP UAM-Iztapalapa/DGTIC UNAM/CGSTIC CINVESTAV.

## REFERENCIAS

1. Alavi, S., Susilo, R. & Ripmeester, J.A. (2009). Linking microscopic guest properties to macroscopic observables in clathrate hydrates: Guest-host hydrogen bonding. *J. Chem. Phys.*, 130(17), 174501-9.
2. Báez, L.A. & Clancy, P. (1994). Computer simulation of the crystal growth and dissolution of natural gas hydrates. *Ann. New York Acad. Sci.*, 715(1), 177-186.
3. Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R. & Straatsma, T.P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24) 6269-6271
4. Chakraborty, S.N. & Gelb, L.D. (2012). A Monte Carlo simulation study of methane clathrate hydrates confined in slit-shaped pores. *J. Phys. Chem. B*, 116(7), 2183-2197.
5. Chialvo, A.A., Houssa, M. & Cummings, P.T. (2002). Molecular Dynamics study of the structure and thermophysical properties of model sI clathrate hydrates. *J. Phys. Chem. B*, 106(2), 442-451.
6. Conrad, H., Lehmkuhler, F., Sternemann, C., Sakko, A., Paschek, D., Simonelli, L. & *et al.* (2009). Tetrahydrofuran clathrate hydrate formation. *Phys. Rev. Lett.*, 103(21), 218301-218305.

7. Demurov, A., Radhakrishnan, R. & Trout, B.L. (2002). Computations of diffusivities in ice and CO<sub>2</sub> clathrate hydrates via molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, *116*(2), 702-709.
8. Deugd, R.M., Jager, M.D. & Arons, J.S. (2001). Mixed hydrates of methane and water-soluble hydrocarbons modeling of empirical results. *AIChE J.*, *47*(3) 693-704.
9. English, N.J., Johnson, J.K. & Taylor, C.E. (2005). Molecular-dynamics simulations of methane hydrate dissociation. *J. Chem. Phys.*, *123*(24), 244503-12.
10. Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., Naidoo, P. & Ramjugernath, D. (2012). Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. *J. Chem. Thermodyn.*, *46*, 62-71.
11. Geng C.-Y., Han, Q.-Z., Wen, H., Dai, Z.-Y. & Song, C.-H. (2010). Molecular dynamics simulation on the decomposition of type SII hydrogen hydrate and the performance of tetrahydrofuran as a stabilizer. *Mol. Simul.*, *36*(6), 474-483.
12. Henley H. & Lucia, A. (2015). Constant pressure Gibbs ensemble Monte Carlo simulations for the prediction of structure I gas hydrate occupancy. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, *26*, 446-452.
13. Iwai, Y., Nakamura, H., Arai, Y. & Shimoyama, Y. (2010). Analysis of dissociation process for gas hydrates by molecular dynamics simulation. *Mol. Simul.*, *36*(3), 246-253.
14. Jiang, H. & Jordan, K.D. (2010). Comparison of the properties of xenon, methane, and carbon dioxide hydrates from equilibrium and nonequilibrium Molecular Dynamics simulations. *J. Phys. Chem. C.*, *114*(12), 5555-5564.
15. Jorgensen, W.L., Madura, J.D. & Swenson, C.J. (1984). Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, *106*(22), 6638-6646.
16. Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S. & Tirado-Rives, J. (1996). Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, *118*(45), 11225-11236.
17. Kim, D.-Y., Park, J., Lee, J., Ripmeester, J.A. & Lee, H. (2006). Critical guest concentration and complete tuning pattern appearing in the binary clathrate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, *128*(48), 15360-15361.
18. Lee, Y.-J., Kawamura, T., Yamamoto, Y. & Yoon, J.-H. (2012). Phase equilibrium studies of tetrahydrofuran (THF) + CH<sub>4</sub>, THF + CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>, and THF + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> Hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, *57*(12), 3543-3548.
19. Li, S., Shen, Y., Liu, D., Fan, L. & Tan, X. (2015). Concentrating orange juice through CO<sub>2</sub> clathrate hydrate technology. *Chem. Eng. Res. Des.*, *93*, 773-778.
20. Mak, T.C.W. & McMullan, R.K. (1965). Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. *J. Chem. Phys.*, *42*(8), 2732-2737.
21. Martin, M. (2018). Monte Carlo for complex chemical systems MCCCSTowhee. Recuperado, Abril 8, 2018. Sitio web: <http://Towhee.sourceforge.net>

22. Myshakin, E.M., Jiang, H., Warzinski, R.P. & Jordan, K.D. (2009). Molecular Dynamics simulations of methane hydrate decomposition. *J. Phys. Chem. A.*, *113*(10), 1913-1921.
23. Nada, H. (2009). Anisotropy in growth kinetics of tetrahydrofuran clathrate hydrate: A Molecular Dynamics study. *J. Phys. Chem. B*, *113*(14), 4790-4798.
24. Papadimitriou, N.I., Tsimpanogiannis, I.N., Papaioannou, A.Th. & Stubos, A.K. (2008). Evaluation of the hydrogen-storage capacity of pure H<sub>2</sub> and binary H<sub>2</sub>-THF hydrates with Monte Carlo simulations. *J. Phys. Chem. C.*, *112*(27), 10294-10302.
25. Papadimitriou, N.I., Tsimpanogiannis, I.N., Economou, I. G., A.Th. & Stubos, A.K. (2018). Identification of conditions for increased methane storage capacity in sII and sH clathrate hydrate form Monte Carlo simulations. *J. Chem. Therm.* *117*, 128-137.
26. Park, Y., Cha, M., Shin, W., Lee, H. & Ripmeester, J.A. (2008). Spectroscopic observation of critical guest concentration appearing in tert-butyl alcohol clathrate hydrate. *J. Phys. Chem. B*, *112*(29), 8443-8446.
27. Ravipiti, S. & Punnathanam, S.N. (2013). Calculation of chemical potentials and occupancies in clathrate hydrates through Monte Carlo molecular simulations. *J. Phys. Chem. C*, *117*(36), 18549-18555.
28. Ricaurte, M., Dicharry, C., Broseta, D., Renaud, X. & Torr e, J.P. (2013). CO<sub>2</sub> Removal from a CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *52*(2), 899-910.
29. Seo, Y.-T., Kang, S.-P. & Lee, H. (2001). Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone. *Fluid Phase Equilib.*, *189*(1), 99-110.
30. Seo, Y.-T., Lee, H., Moudrakovski, I. & Ripmeester, J.A. (2003). Phase behavior and structural characterization of coexisting pure and mixed clathrate hydrates. *Chem. Phys. Chem.*, *4*(4), 379-382.
31. Seo, Y.-T., Lee, J.W., Kumar, R., Moudrakovski, I.L., Lee, H. & Ripmeester, J.A. (2009). Tuning the composition of guest molecules in clathrate hydrates: NMR identification and its significance to gas storage. *Chem. Asian J.*, *4*(8), 1266-1274.
32. Shin, W., Park, S., Ro, H., Koh, D.-Y., Seol, J. & Lee, H. (2012). Phase equilibrium measurements and the tuning behavior of new sII clathrate hydrates. *J. Chem. Thermodyn.*, *44*(1), 20-25.
33. Sizov, V.V. & Piotrovskaya, E. (2007). Computer simulation of methane hydrate cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, *111*(11), 2886-2890.
34. Sloan, E.D. & Koh, C.A. (2007). *Clathrate hydrates of natural gases*. 3<sup>a</sup> ed. Boca Rat n: CRC Press.
35. Smirnov, G.S. & Stegailov, V.V. (2012). Melting and superheating of sI methane hydrate: Molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, *136*(4), 044523-5.
36. Strobel, T.A., Koh, C.A. & Sloan, E.D. (2009). Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates. *Fluid Phase Equilib.*, *280*(1), 61-67.

37. Susilo, R., Alavi, S., Ripmeester, J.A. & Englezos, P. (2008). Tuning methane content in gas hydrates via thermodynamic modeling and molecular dynamics simulation. *Fluid Phase Equilib.*, 263(1), 6-17.
38. Torres, A., Rovetto, L.J., Florusse, L.J., Kroon, M.C. & Peters, C.J. (2011). Phase equilibrium measurements of structure II clathrate hydrates of hydrogen with various promoters. *Fluid Phase Equilib.*, 307(1), 6-10.
39. Ugliengo, P., Viterbo, D. & Chiari, G. (2010). MOLDRAW: Molecular graphics on a personal computer. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 207(1), 9-23.
40. van der Waals, J.H. & Platteeuw, J.C. (1959). Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, 2, 1-57.
41. Wu, J.-Y., Chen, L.-J., Chen, Y.-P. & Lin, S.-T. (2015). Molecular Dynamics study on the equilibrium and kinetic properties of tetrahydrofuran clathrate hydrates. *J. Phys. Chem. C*, 119(3), 1400-1409.
42. Zhang, Q., Chen, G.-J., Huang, Q., Sun, Ch.-Y., Guo, X.-Q. & Ma, Q.-L. (2005). Hydrate formation conditions of a hydrogen + methane gas mixture in tetrahydrofuran + water. *J. Chem. Eng. Data*, 50(1), 234-236.

