

EFFECTO DEL MOF ZIF-8 EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE METANO APLICANDO DINÁMICA MOLECULAR

EFFECT OF ZIF-8 ON THE FORMATION OF METHANE HYDRATES BY MOLECULAR DYNAMICS

Florianne Castillo-Borja¹, Christian O. Díaz Ovalle²

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

(2) Tecnológico Nacional de México/I.T. de Roque, Departamento de Ingenierías, km 8.0 carretera Celaya-Juventino Rosas, Celaya, Guanajuato, 38124, México
(e-mail: floriannecb@gmail.com)

Recibido: 03/10/2023 - Evaluado: 05/11/2023 - Aceptado: 15/12/2023

RESUMEN

La formación de hidratos de gas cerca de materiales porosos se cree que tiene dos ventajas principales, la superficie porosa incrementa el contacto entre agua y gas aumentando la conversión de gas a hidrato o bien la química de la superficie puede inducir a un crecimiento más rápido del hidrato o bien detenerlo al disminuir la concentración del metano en la fase acuosa. El objetivo principal de este trabajo fue analizar por medio de simulaciones de Dinámica Molecular el tipo de efecto que ocasiona la presencia de la red metal orgánica (MOF) imidazolato zeolítico estructural-8 (ZIF-8) sobre la formación de hidratos de metano. Entre los principales hallazgos se observó que en el tiempo de simulación analizado existe una adsorción de tanto agua como metano en la fase porosa y que tanto el hidrato de gas ya formado como la superficie del ZIF-8 compiten por atraer metano, finalmente bajo las condiciones simuladas el efecto de la superficie porosa no es significativa y no se observó un crecimiento considerable de hidrato de gas.

ABSTRACT

The formation of gas hydrates near porous materials is believed to have two main advantages, the porous surface increases the contact between water and gas increasing the conversion of gas to hydrate or the surface chemistry can induce faster hydrate growth or stop it by decreasing the methane concentration in the aqueous phase. The main objective of this work was to analyze by means of Molecular Dynamics simulations the type of effect caused by the presence of the metal organic framework (MOF) zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on the formation of methane hydrates. Among the main findings it was observed that in the simulation time analyzed there is an adsorption of both water and methane in the porous phase and that both the already formed gas hydrate and the ZIF-8 surface compete to attract methane, finally under the simulated conditions the effect of the porous surface is not significant, and a considerable growth of gas hydrate was not observed.

Palabras clave: hidratos de metano, simulación molecular, adsorción física, red metal orgánica
Keywords: methane hydrate, molecular simulation, physical adsorption, metal organic framework

INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son compuestos cristalinos formados por un enrejado de moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno, en cuyas cavidades se alojan gases como el metano o dióxido de carbono. Se forman a temperaturas cercanas al punto de congelación del agua y requieren de presiones elevadas para mantener su estabilidad. Estos compuestos representan un potencial medio de almacenamiento de gases con efecto invernadero o bien se pueden emplear para separar el biogás, la desalinización de agua de mar, entre otras aplicaciones (Sinehbaghizadeh *et al.*, 2023).

Los yacimientos de hidratos de gas se encuentran en suelos porosos por lo que se intuye que una superficie porosa podría tener un efecto en la formación de hidratos de gas. Por otra parte, la recuperación del gas natural de estos yacimientos representa una opción de energía limpia, pues principalmente en su composición se encuentra el metano (Chen *et al.*, 2022). De esta forma, conocer la cinética de formación/disociación de los hidratos de metano dentro de sedimentos microporosos sería de gran ayuda para diseñar procesos eficientes para la recuperación del gas natural en los yacimientos o en el análisis de la aplicación de superficies porosas como medio de transporte del gas natural (Chen *et al.*, 2022; Fang *et al.*, 2019).

Entre las diferentes superficies porosas estudiadas recientemente, destacan superficies hidrofílicas como la sílica (He *et al.*, 2017; He *et al.*, 2021) y las redes metal-orgánicas o MOFs, como el MIL-101 (He *et al.*, 2019) y ZIF-8 (Duan *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022a; Wang *et al.*, 2022b). En estos estudios se han empleado simulaciones Monte Carlo y Dinámica Molecular para entender el crecimiento de hidratos en nanoporos de ZIF-8. Aun cuando se observa cierta competencia del metano por ocupar las cavidades del ZIF-8 o seguir formando cavidades en el hidrato pre-existente, no se ha concluido sobre que efecto tienen estas superficies y es necesario seguir estudiando cual es el resultado de la superficie porosa en la conversión de gas a hidrato. Una reciente tecnología, llamada adsorción-hidratación híbrida (Wang *et al.*, 2022a), combina tanto la adsorción como la formación de hidratos en ZIF-8 para facilitar el almacenamiento y transporte de gas metano en nanoespacios confinados. Bajo esta perspectiva diversos autores han estudiado el efecto que tiene la cantidad de agua y la presión (Chen *et al.*, 2023), el vínculo entre la relación gas/líquido y la formación de hidratos (Duan *et al.*, 2023) o bien si aumenta la capacidad de almacenamiento de metano si el ZIF-8 está saturado o no de agua y metano durante la formación de hidratos de metano (Wang *et al.*, 2022b).

El uso de simulaciones de Dinámica Molecular y/o Monte Carlo permite abordar diferentes cuestiones acerca del mecanismo de formación/disociación de los hidratos de metano, la influencia que tienen sustancias promotoras e inhibitoras sobre su crecimiento y el efecto de superficies porosas en su formación (Fang *et al.*, 2019; Sinehbaghizadeh *et al.*, 2023).

En este trabajo se analizará un nanoporo de ZIF-8 en contacto con una solución de agua y metano para dilucidar si existe o no un efecto sinérgico de la superficie porosa sobre la formación de hidratos de metano. Los resultados obtenidos se compararán con un sistema sin presencia de la superficie porosa, formado por una solución líquida de agua y metano en contacto con un gas y una estructura de hidrato de metano.

MATERIALES Y METODOS

La estructura del imidazolato-8 o ZIF-8 está compuesta por iones zinc y ligandos imidazolato (ver Fig. 1a). El ZIF-8 es un MOF con poros de 0.34 nm y cavidades de 1.16 nm; es de fácil síntesis y bajo costo, además de tener una alta estabilidad física y química (Wang *et al.*, 2021). En la Figura 1 se muestran 2x2x2 celdas unitarias de ZIF-8. Esta estructura tiene una topología tipo sodalita (SOD) en donde anillos de 6 vértices están interconectados dando lugar a los diferentes poros de la estructura. La celda unitaria del ZIF-8 tiene 276 átomos que consisten en 96 átomos de carbono, 12 átomos de zinc, 120 átomos de hidrógeno y 48 átomos de nitrógeno. La estructura cristalina tiene forma cúbica con grupo espacial I43m con dimensión de la celda unitaria de 0.1699 nm (Bergaoui

et al., 2021; Vu *et al.*, 2023). En la Figura 1, los átomos de nitrógeno se representan en color azul, los átomos de carbono en color turquesa, los átomos de hidrógeno en color blanco y los átomos de zinc en color gris.

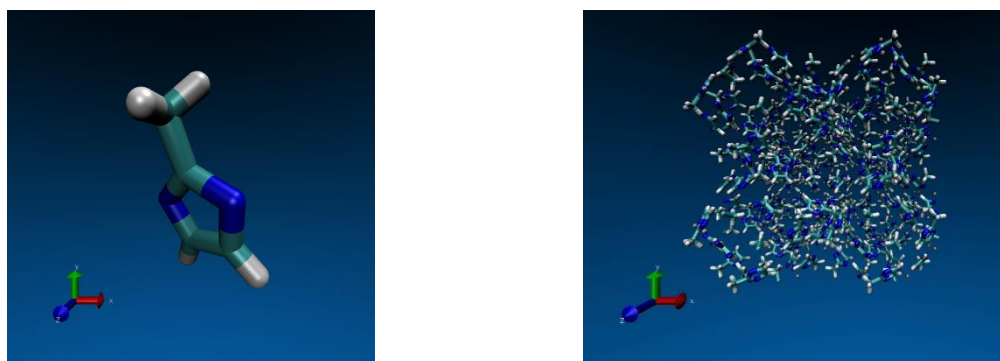


Fig. 1: a) Ligando Imidazolato b) Estructura de 2x2x2 celdas unitarias del ZIF-8.

Debido a que se ha observado que los MOF hidrofóbicos como el ZIF-8 pre-humedecidos tienen mayor capacidad de almacenamiento de metano (Wang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022a; Wang *et al.*, 2022b), un cristal de ZIF-8 formado por 2x2x2 celdas unitarias estuvo en contacto con 2896 moléculas de agua para prehumedecer el ZIF-8 y posteriormente se agregaron 400 moléculas de metano a la solución. Después de cada adición de agua y metano se minimizó la energía y posteriormente se simuló a 298 K usando un colectivo NVT por 1000 ps hasta alcanzar el equilibrio del sistema. Al final de esta etapa se obtiene la configuración de ZIF-8 prehumedecido y con moléculas de metano adsorbidas.

Enseguida se genera un espacio intergranular que representa el espacio de un nanoporo (entre partículas de ZIF-8) replicando este cristal de ZIF-8 humedecido y con metano adsorbido en el otro extremo de la caja, dejando un espacio intergranular de 5.6 nm. Este espacio intergranular es suficiente para acomodar posteriormente 3x3x3 celdas unitarias de un cristal de hidrato de metano. En el espacio intergranular se incluye una solución líquida agua-metano con una relación molecular metano/agua de aproximadamente 0.08. Otros estudios (Jiménez-Ángeles & Firoozabadi, 2014) consideran que una apropiada fracción mol de metano de aproximadamente 0.08 incrementa la tasa de nucleación y evita una separación de fases por formación de nano burbujas, por lo cual se consideró que con esta relación no sería posible la formación de nanoburbujas que impidieran una adecuada nucleación para el hidrato.

Posteriormente se minimiza el sistema del nanoporo, usando el algoritmo "steepest descent" para relajar la configuración inicial y se simula por 1000 ps a 263 K en un colectivo NVT. Se usa un tamaño de paso de 1 fs, el algoritmo de Leap-Frog para integración de las ecuaciones de movimiento, un termostato V-rescale y se aplican condiciones de frontera periódicas en todas las direcciones. Las interacciones intermoleculares incluyen un potencial Lennard-Jones (LJ) además de un potencial electrostático y se aplica un radio de corte de 1.4 nm. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se describen con el método PME. Los cambios energéticos en el agua se modelan con el campo de fuerzas TIP4P-Ice (Abascal *et al.*, 2005), mientras que estos cambios en el metano son modelados con el campo de fuerzas OPLS-UA (Guillot *et al.*, 1991). Para los parámetros de LJ y cargas electrostáticas del ZIF-8 se usaron los reportados por Zheng (Zheng *et al.*, 2012). Se aplican reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot para las interacciones LJ entre átomos diferentes. Después de esta simulación NVT se cambia el termostato a Nose-Hoover y se controla la presión con un baróstato Parrinello-Rahman, el cambio de presión es isotrópico y se establecen como objetivo los 263 K y 1000 bar. Se eligen estas condiciones de presión y temperatura que están por debajo de la curva de coexistencia líquido-hidrato-vapor para el hidrato de metano. La simulación NPT en esta etapa fue por 1000 ps. Todas las simulaciones de DM fueron llevadas a cabo utilizando el programa de uso libre GROMACS 2019 (Abraham *et al.*, 2015).

Posteriormente en el espacio intergranular que contiene a la solución de agua y metano, se introduce un cristal de hidrato de metano para acelerar los tiempos de nucleación del hidrato. La semilla de hidrato consiste en $3 \times 3 \times 3$ celdas unitarias (ver Figura 2). En la Figura 2 las moléculas de metano se representan como esferas de color verde y las moléculas de agua están representadas con los átomos de oxígeno en color rojo y los átomos de hidrógeno en color blanco. Los puentes de hidrógeno que dan forma a las cavidades del hidrato se representan en líneas punteadas. Después de agregar las moléculas del hidrato de metano, el sistema se vuelve a minimizar y se simula en un colectivo NVT a 263 K por 500 ps, antes de simular con un colectivo NPT a 263 K y 1000 bar por 100000 ps. En la Figura 3 se representan las moléculas de agua en varillas de color rojo y blanco, el metano como esferas de color verde y por simplicidad toda la estructura del ZIF-8 se representa en color amarillo.

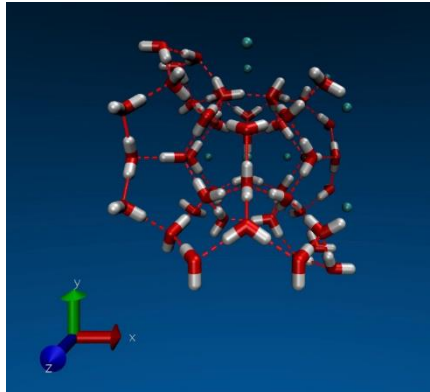


Fig. 2: Estructura de una celda unitaria de hidrato de metano.

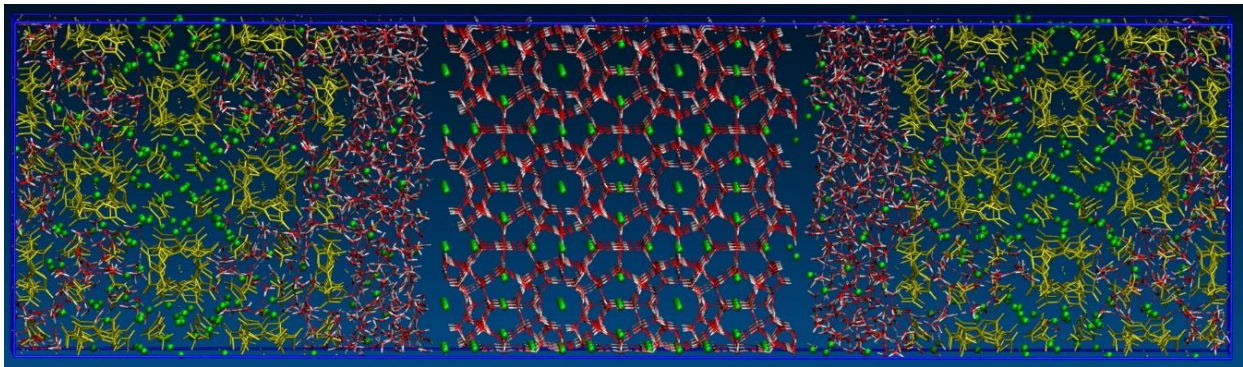


Fig. 3: Nanoporo de ZIF-8 con hidrato de metano en el espacio intergranular.

Para comparar contra un sistema sin presencia de una superficie porosa, se simula la misma semilla de hidrato de metano en contacto con gas metano y una solución de agua y metano (ver Figura 4) siguiendo un protocolo similar. Primero se minimiza el sistema y luego se simula con un colectivo NVT a 263 K por 500 ps, y posteriormente 100000 ps con un colectivo NPT a 263 K y 1000 bar.

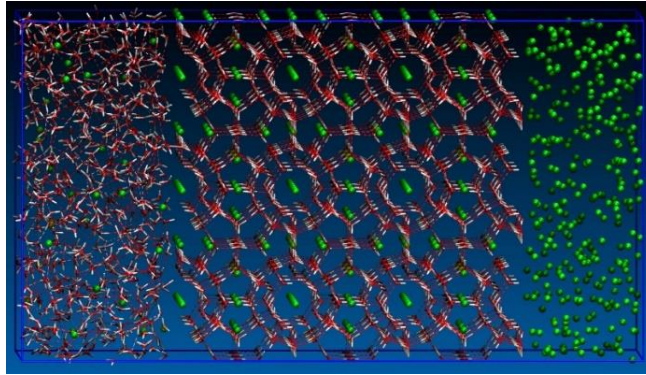


Fig. 4: Sistema Líquido-Hidrato-Gas.

En los dos sistemas, los últimos 30000 ps se usaron para calcular los promedios de los perfiles de densidad del agua y metano. Estos parámetros sirven para analizar la adsorción de moléculas de agua y metano en las superficies porosas. Adicionalmente se analizó la formación de nuevas cavidades de hidratos de metano con la ayuda del software GRADE (Mahmoudinobar & Dias, 2019). Las trayectorias obtenidas se visualizan y analizan con VMD (Humphrey *et al.*, 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 5a y 5b se muestran los perfiles de densidad de las moléculas de agua y metano al inicio y final de la simulación para el sistema con el ZIF-8, respectivamente. Los resultados indicaron que cerca de la superficie del ZIF-8 (izquierda y derecha de las gráficas) existe mayor cantidad de moléculas de metano, en comparación con la región intergranular. En el caso del agua, esta también se introduce en los poros del ZIF-8, pero es mayor la cantidad de agua que permanece en la región intragranular. Esto indica la capacidad del ZIF-8 de adsorber en sus poros tanto a moléculas de metano como de agua, aunque se observa una mayor preferencia por las moléculas de metano. La simulación considera un ZIF-8 prehumedecido y con metano adsorbido, para evitar grandes variaciones en la composición de la región fluida y evitar la formación de nanoburbujas (Fang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2019). En general se observa que el metano se encuentra distribuido uniformemente en toda la región fluida al inicio de la simulación y al finalizar el tiempo de simulación. Se observa en la Figura 5b que el metano cambia ligeramente su distribución en la zona intergranular y se concentra en el centro de la región de simulación. En general, en estos perfiles no se observan cambios muy drásticos aun cuando se esperaría que los perfiles tuvieran más crestas y valles debido a la estructura ordenada del hidrato que prevaleció durante el tiempo simulado. Por tanto, se analizan otros parámetros que permiten decidir si la presencia de la superficie ZIF-8 tiene algún efecto en la formación de más cavidades del hidrato de metano.

En las Figuras 6a y 6b se observan los perfiles de densidad del agua y del metano en el sistema sin ZIF-8 al inicio y final de la simulación, respectivamente.

En la Figura 6a se observa que el ordenamiento de las moléculas de agua se extiende más allá de la parte central, a ambos lados de donde se ubica el cristal de hidrato que se tiene desde el inicio de la simulación y que se mantiene durante la simulación. Lo anterior indicaría que siguió el crecimiento del hidrato, en ambas regiones fluidas. La región vapor se ubica a partir de los 5 nm y la solución acuosa está ubicada al inicio de la simulación en la región de 0 a 2 nm aproximadamente. En el caso de la Figura 6b se observa una disminución en la concentración del metano en los extremos de la región central, lo cual indicaría que este se distribuye en las regiones vapor y líquida y se favorece el crecimiento de más cantidad de hidrato de metano.

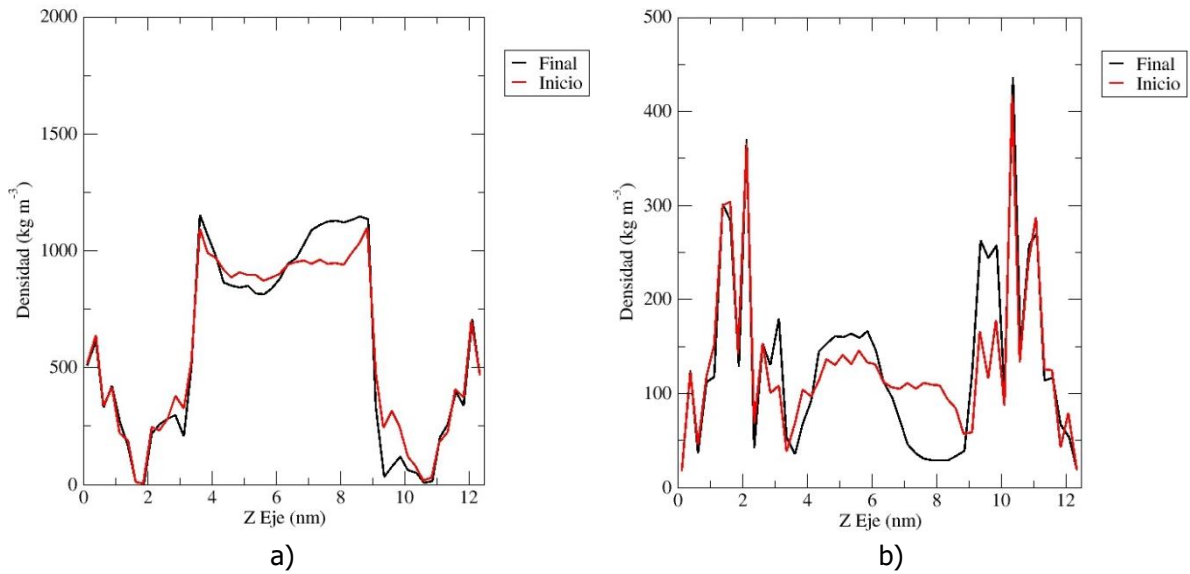


Fig. 5: Perfiles de densidad en el nanoporo de ZIF-8 al inicio y al final de 100 ns: a) agua y b) metano.

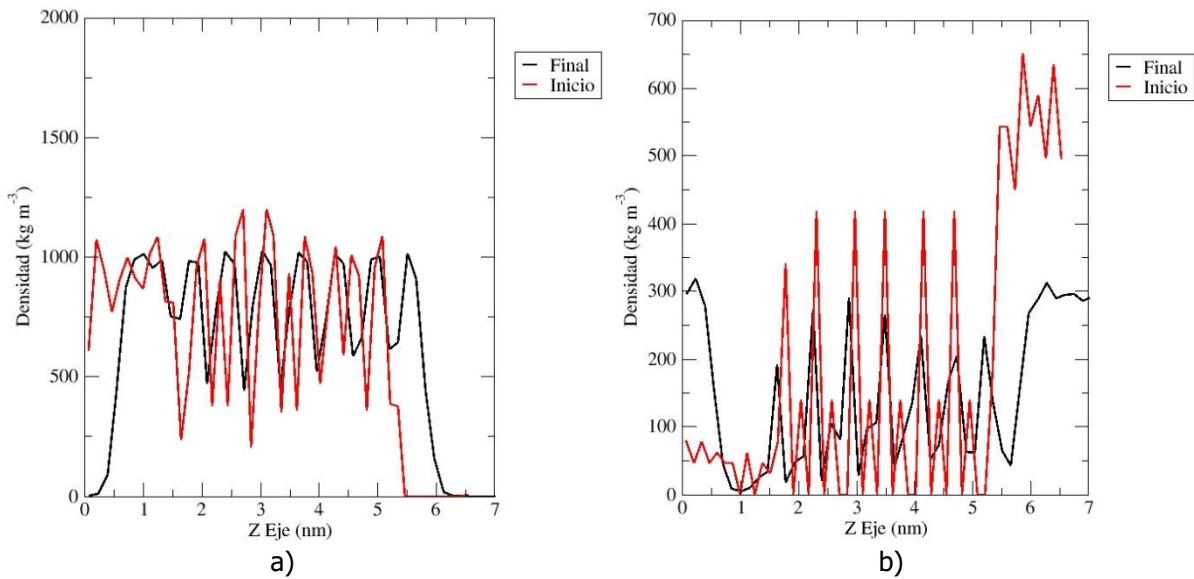


Fig. 6: Perfiles de densidad en el sistema Líquido-Hidrato-Gas sin ZIF-8 al inicio y al final de 100 ns: a) agua y b) metano.

Durante la formación de nuevas cavidades de hidrato de metano aumenta el número de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua del sistema debido a la estabilización de las cavidades alrededor de las moléculas de gas. En la Figura 7 se muestra el número de puentes de hidrógeno en función del tiempo de simulación para los dos sistemas analizados.

Para el sistema sin superficie porosa, se observa en la Figura 7a que el número de puentes de hidrógeno se encuentra oscilando alrededor de un valor constante, por lo que se consideraría que ya se estableció un ordenamiento de las moléculas de agua en el sistema y este permanece casi sin cambios. En el caso del sistema que incluye la superficie de ZIF-8 se observa un mayor número de puentes de hidrógeno, esto se debe a que es

mayor la cantidad de agua en el sistema y además se observa que la cantidad de puentes de hidrógeno aún no se ha estabilizado en un valor constante, sino que indicaría que seguirá aumentando conforme aumente el tiempo de simulación, debido a que continuaría la formación de nuevas estructuras entre las moléculas de agua.

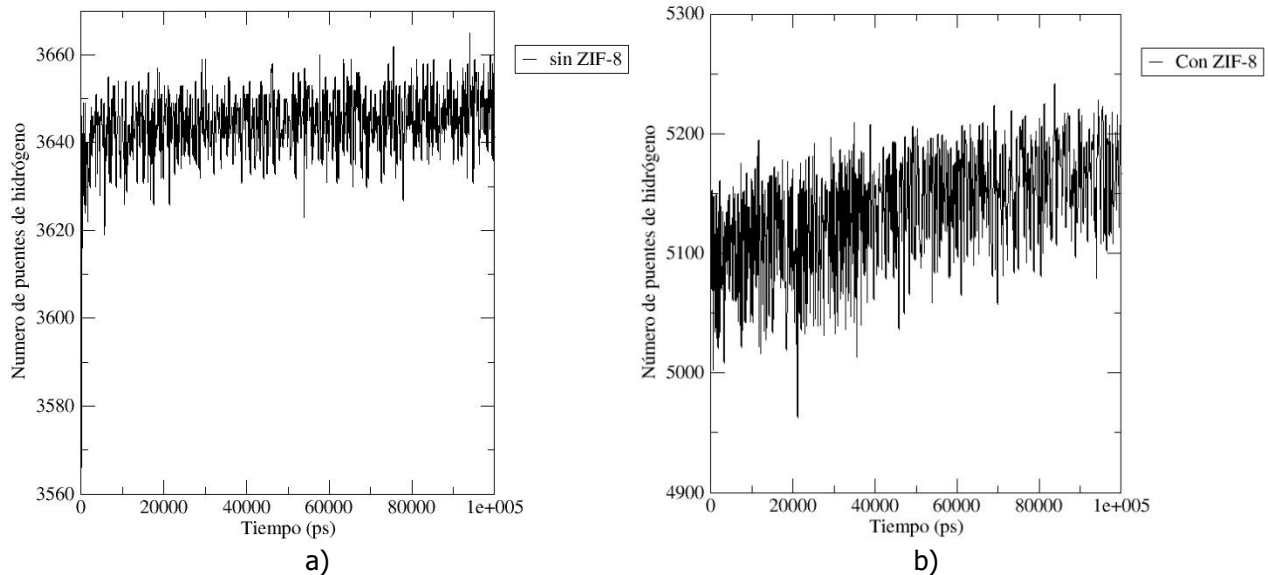


Fig. 7: Evolución de los números de puentes de hidrógeno formados en ambos sistemas: a) sin ZIF-8 y b) con ZIF-8

La nucleación de los hidratos de metano generalmente ocurre en una escala de tiempo de microsegundos y se ha observado que una cavidad ocupada por una molécula de gas puede desaparecer fácilmente, pues la nucleación requiere que se formen regiones supersaturadas de gas o "blobs" que son el paso limitante para que se presente la nucleación de más cavidades de hidrato, primeramente, en una forma amorfa y después estas se relajan a la forma cristalina de un hidrato de gas (Jacobson *et al.*, 2010; Mahmoudinobar & Dias, 2019). Estos pasos se conocen como la hipótesis de múltiples pasos de la formación de hidratos de gas. Así durante la nucleación se desarrollan diferentes estructuras como anillos, que pueden evolucionar hasta formar una cavidad completa (Li *et al.*, 2011). La formación de nuevas cavidades de hidrato de metano se analizó para ambos sistemas a lo largo del tiempo de simulación usando el algoritmo GRADE (Mahmoudinobar & Dias, 2019). Este algoritmo permite identificar entre las moléculas de agua vecinas todos los anillos formados por 5 o 6 moléculas de agua, posteriormente se identifican "cups" que son medias cavidades y finalmente cavidades completas que contienen alojada una molécula de gas en su interior. Además del número de anillos y cavidades se calculó para ambos sistemas, el parámetro $F_4 = \langle \cos 3\phi \rangle$, donde ϕ es el ángulo de torsión en la estructura H-O \cdots O-H formada con los átomos de hidrogeno de dos moléculas de agua vecinas; así esta cantidad permite identificar también las diferentes configuraciones que pueden adoptar las moléculas de agua, como hidrato, agua líquida o hielo, donde los valores de F_4 son 0.7, 0 y -0.4, respectivamente (Jiménez-Ángeles & Firoozabadi, 2014). Los resultados se muestran para algunos tiempos de simulación en la Tabla 1. Las cavidades 5^{12} son poliedros con 12 caras pentagonales y las cavidades $5^{12}6^2$ contienen 12 caras pentagonales y 2 hexagonales.

Del análisis de los resultados mostrados en la Tabla 1 se observa que para el sistema sin ZIF-8 en el tiempo analizado se tiene una conversión bastante alta de gas a hidrato, pues la cantidad de anillos y cavidades incompletas y completas fue aumentando gradualmente durante la simulación. Adicionalmente se observó que el parámetro F_4 también se incrementó, aunque no llega al valor de 0.7 de un cristal de hidrato perfecto. Mientras que en el caso del sistema dentro del nanoporo de ZIF-8, el número de anillos de 5 o 6 vértices aumenta durante toda la simulación, pero no se logran formar igual número de cavidades completas en el tiempo analizado, con

respecto al sistema sin ZIF-8. Por su parte, el parámetro F_4 sigue indicando valores cercanos a una estructura de agua líquida, aunque su incremento con el tiempo de simulación demuestra que la superficie si permite que se mantengan las cavidades de hidrato dentro de todo el espacio intergranular y el valor en aumento sería un indicativo que la nucleación a nuevas cavidades podría continuar.

Tabla 1: Número de anillos y cavidades detectadas y parámetro F_4

Sistema con ZIF-8					
tiempo (ps)	Anillos de 5 vértices	Anillos de 6 vértices	Número de cavidades 5^{12}	Número de cavidades $5^{12}6^2$	F_4
0	750	218	3	0	0.026
30000	870	280	8	0	0.039
60000	1000	319	12	0	0.060
100000	1060	359	14	1	0.065
Sistema sin ZIF-8					
0	1153	188	35	184	0.182
10000	1269	241	33	185	0.251
50000	1282	253	28	224	0.258
100000	1266	304	31	357	0.254

En las Figuras 8 y 9 se muestran las cavidades completas que detecta el software GRADE para los dos sistemas analizados, respectivamente. Se observa que, como lo indican los valores de la Tabla 1 para el sistema con ZIF-8, la superficie porosa permite que se mantengan las estructuras de algunas cavidades en el hidrato y que estas se localizan en la región central del nanoporo, lo cual coincide con la región central del perfil de densidad mostrado en la Figura 5b. En el caso de la Figura 9 se observa que sin la presencia de la superficie porosa fue mayor el crecimiento de las cavidades del hidrato de metano.

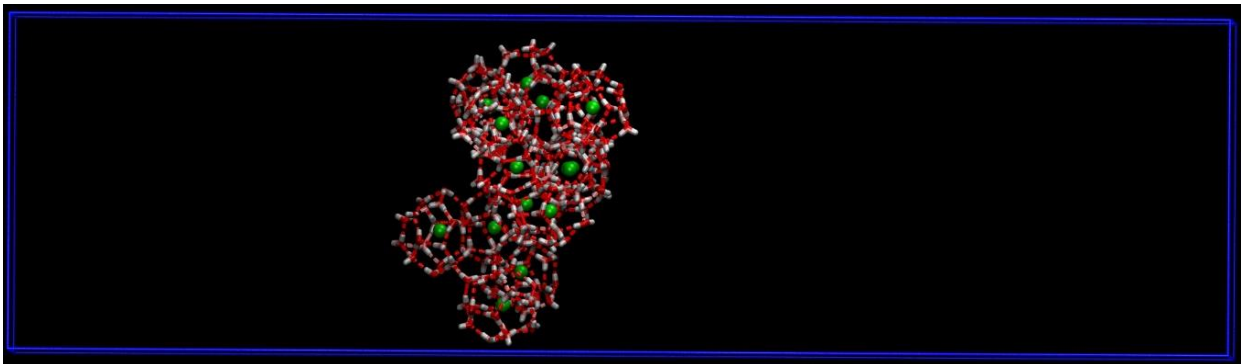


Fig. 8: Cavidades detectadas por el software GRADE para el sistema con ZIF-8.

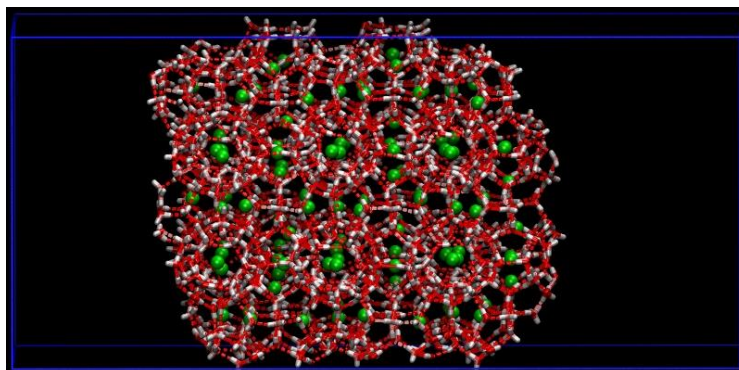


Fig. 9: Cavidades detectadas por el software GRADE para el sistema sin ZIF-8.

Otros estudios (Wang *et al.*, 2022b) han investigado la migración de las moléculas de agua y metano durante el proceso híbrido de fisorción y crecimiento de hidratos de metano en un nanoporo de ZIF-8. En ese caso el crecimiento del hidrato en el espacio intergranular sucede hasta que se alcanza la máxima capacidad de adsorción del metano en el ZIF-8. De esta forma el metano adsorbido en el ZIF-8 migra hacia el espacio intergranular y se promueve la formación de más hidrato, dando por resultado que la capacidad de almacenamiento de metano aumente significativamente en el ZIF-8 sobresaturado con agua en comparación con el ZIF-8 sin agua. En nuestro estudio se observó que existe un incremento en la formación de cavidades de hidrato que podría seguir aumentando mientras se continúe con la difusión de moléculas de metano de los poros del ZIF-8 hacia el espacio intergranular.

CONCLUSIONES

En este trabajo, para el tiempo de simulación analizado, en el sistema con la superficie del ZIF-8 no se observó un crecimiento significativo del hidrato y una alta conversión de gas a hidrato. Esto quizá se debe a una posible competencia del metano por adsorberse en las paredes de ZIF-8 y no distribuirse homogéneamente en toda la región para permitir mayor número de puntos de nucleación. Por el contrario, el sistema sin superficie porosa mostró una mayor capacidad de formar nuevas estructuras de anillos y cavidades durante el tiempo simulado.

Finalmente se puede concluir que las superficies porosas hidrofóbicas como el ZIF-8 permiten que se mantenga la estabilidad de estructuras cristalinas de hidrato de metano, pero su capacidad de adsorber gases como el metano ocasiona que este sea más propenso a adsorberse en los poros del ZIF-8, restando así la posibilidad de incrementar el número de nuevas cavidades de hidrato de metano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el tiempo de cómputo otorgado por LANCAD y CONACYT en la supercomputadora Yoltla/Miztli/Xiuhcoatl en LSVP UAM-Iztapalapa/DGTIC UNAM/CGSTIC CINVESTAV. Así como a CONAHCYT y al Tecnológico Nacional de México por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

Abascal, J.L.F., Sanz, E., Fernández-García, R. & Vega, C. (2005). A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *Journal of Chemical Physics*, 122 (23), 234511–234519. <https://doi.org/10.1063/1.1931662>

- Abraham, M.J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J.C., Hess, B. *et al.* (2015). Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1–2, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
- Bergaoui, M., Khalfaoui, M., Awadallah-F, A. & Al-Muhtaseb, S. (2021). A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO₂ and isomers of C₃- and C₄- hydrocarbons. In *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (Vol. 96). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104289>
- Chen, S., Wang, D., Wang, Z., Fu, Y., Xu, Y. & Liu, D. (2023). Kinetic study of methane storage in hydrophobic ZIF-8 by adsorption-hydration hybrid technology. *Energy*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129013>
- Chen, C., Li, Y. & Cao, J. (2022). Methane Hydrate Formation in Hollow ZIF-8 Nanoparticles for Improved Methane Storage Capacity. *Catalysts*, 12 (5). <https://doi.org/10.3390/catal12050485>
- Duan, J., Jiang, X., Fu, Y., Chen, S. & Zi, M. (2023). Molecular insights into CH₄/H₂O transport and hydrate formation in hydrophobic metal-organic frameworks ZIF-8: Implication for CH₄ storage by adsorption-hydration hybrid method. *Fuel*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126851>
- Fang, B., Moulτος, O.A., Lü, T., Sun, J., Liu, Z., Ning, F. *et al.* (2023). Effects of nanobubbles on methane hydrate dissociation: A molecular simulation study. *Fuel*, 345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128230>
- Fang, B., Ning, F., Ou, W., Wang, D., Zhang, Z., Yu, *et al.* (2019). The dynamic behavior of gas hydrate dissociation by heating in tight sandy reservoirs: A molecular dynamics simulation study. *Fuel*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116106>
- Guillot, B., Guissani, Y. & Bratos, S. (1991). A computer-simulation study of hydrophobic hydration of rare gases and of methane. I. Thermodynamic and structural properties. *The Journal of Chemical Physics*, 95 (5), 3643–3648. <https://doi.org/10.1063/1.460815>
- He, Z., Mi, F. & Ning, F. (2021). Molecular insights into CO₂ hydrate formation in the presence of hydrophilic and hydrophobic solid surfaces. *Energy*, 234. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121260>
- He, Z., Zhang, K. & Jiang, J. (2019). Formation of CH₄ Hydrate in a Mesoporous Metal-Organic Framework MIL-101: Mechanistic Insights from Microsecond Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7002–7008. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02808>
- He, Z., Linga, P. & Jiang, J. (2017). CH₄ Hydrate Formation between Silica and Graphite Surfaces: Insights from Microsecond Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir*, 33 (43), 11956–11967. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02711>
- Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. (1996). VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14 (1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- Jacobson, L.C., Hujo, W. & Molinero, V. (2010). Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (33), 11806–11811. <https://doi.org/10.1021/ja1051445>
- Jiménez-Ángeles, F. & Firoozabadi, A. (2014). Nucleation of methane hydrates at moderate subcooling by molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (21), 11310–11318. <https://doi.org/10.1021/jp5002012>
- Li, L., Zhong, J., Yan, Y., Zhang, J., Xu, J., Francisco, J.S., *et al.* (2011). Unraveling nucleation pathway in methane clathrate formation. *PNAS*, 117 (40), 24701–24708. <https://doi.org/10.1073/pnas.2011755117/-/DCSupplemental>

- Li, Z., Li, N., Kan, J., Liu, B. & Chen, G. (2023). Competitive and synergistic mechanisms of adsorption-hydration during methane storage in the wet ZIF-8 fixed bed. *Fuel*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129055>
- Mahmoudinobar, F. & Dias, C.L. (2019). GRADE: A code to determine clathrate hydrate structures. *Computer Physics Communications*, 244, 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.06.004>
- Sinehbaghizadeh, S., Saptoro, A., Amjad-Iranagh, S., Naeiji, P., Tiong, A.N.T. & Mohammadi, A.H. (2023). A comprehensive review on molecular dynamics simulation studies of phenomena and characteristics associated with clathrate hydrates. In *Fuel* (Vol. 338). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127201>
- Vu, K.B., Hoang, T.K.A., Tran, V.A., Phung, T.K. & Truong, N.L.P. (2023). Elastic analysis of ZIF-8 and ZIF-8 filled with hydrogen molecules by density functional theory. *Materials Today Communications*, 35. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105970>
- Wang, Z., Duan, J., Chen, S., Fu, Y., Li, X., Wang, D., *et al.* (2022a). A review on high-density methane storage in confined nanospace by adsorption-hydration hybrid technology. *Journal of Energy Storage*, 50, 104195. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.104195>
- Wang, Z., Duan, J., Chen, S., Fu, Y., Zhang, Y., Wang, D., *et al.* (2022b). Molecular insights into hybrid CH₄ physisorption-hydrate growth in hydrophobic metal–organic framework ZIF-8: Implications for CH₄ storage. *Chemical Engineering Journal*, 430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132901>
- Wang, Z., Zhang, Y., Chen, S., Fu, Y., Li, X. & Pei, J. (2021). Molecular simulation of adsorption and diffusion of CH₄ and H₂O in flexible metal-organic framework ZIF-8. *Fuel*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119342>
- Zhang, Y., Zhao, L., Deng, S., Zhao, R., Nie, X., & Liu, Y. (2019). Effect of Nanobubble Evolution on Hydrate Process: A Review. In *Journal of Thermal Science* (Vol. 28, Issue 5, pp. 948–961). Science Press. <https://doi.org/10.1007/s11630-019-1181-x>
- Zheng, B., Sant, M., Demontis, P. & Suffritti, G. B. (2012). Force field for molecular dynamics computations in flexible ZIF-8 framework. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 933–938. <https://doi.org/10.1021/jp209463a>

