

EFFECTO DE GRADIENTES DE TEMPERATURA EN LA DESCOMPOSICIÓN DE HIDRATOS DE METANO USANDO SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

EFFECT OF TEMPERATURE GRADIENTS IN THE METHANE HYDRATE DECOMPOSITION USING MOLECULAR DYNAMIC SIMULATIONS

Florianne Castillo-Borja¹, Ulises I. Bravo-Sánchez¹ y Richart Vázquez-Román²

(1) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química, Av. López Mateos 1802 Ote, Aguascalientes – México

(2) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Química, Av. García Cubas s/n, Guanajuato – México
(e-mail: floriannecb@gmail.com)

Recibido: 31/08/2021 - Evaluado: 07/10/2021 - Aceptado: 26/11/2021

RESUMEN

El proceso de disociación de hidratos de metano es simulado aplicando rampas de calentamiento a presión constante a un sistema gas-hidrato-líquido hasta obtener un sistema gas-líquido. Se usaron simulaciones de Dinámica Molecular NPT y se analizaron diferentes métricas para detectar el punto de disociación del hidrato, como son cambios en la energía potencial, RDF, número de puentes de hidrógeno y parámetros de orden estructural F_3 y $F_{4\phi}$. La metodología se aplicó para tres diferentes presiones. Los resultados indican que la estrategia y los modelos utilizados son adecuados para estudiar la descomposición de los hidratos de metano. Se obtuvieron errores del 0.31 al 2.83 % en la predicción de la temperatura de disociación. En este trabajo, debido al calentamiento gradual y a la presencia de una interfase, las moléculas de metano son gradualmente liberadas hacia la fase gas por lo cual no se observó la formación de nanoburbujas.

ABSTRACT

The methane hydrate dissociation process is simulated by applying heating ramps at constant pressure to a gas-hydrate-liquid system until a gas-liquid system is obtained. NPT molecular dynamics simulations were used and different metrics were analyzed to detect the hydrate dissociation point, such as changes in potential energy, RDF, number of hydrogen bonds and F_3 and $F_{4\phi}$ structural order parameters. The methodology was applied for three different pressures. The results indicate that the strategy and models used are suitable for studying the decomposition of methane hydrates. Errors of 0.31 to 2.83 % were obtained in the prediction of dissociation temperature. In this work, due to the gradual heating and the presence of a gas-hydrate interface, the methane molecules are gradually released towards the gas phase and the formation of nanobubbles was not observed.

Palabras clave: hidratos de gas, simulación, disociación, parámetro de orden
Keywords: gas hydrates, simulation, dissociation, order parameter

INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas son compuestos constituidos por un enrejado de moléculas de agua unidas a través de puentes de hidrógeno formando cavidades de diferentes tamaños y geometrías. En su interior se alojan moléculas de algún huésped, como metano, dióxido de carbono o hidrógeno. Las principales estructuras cristalinas para estos compuestos son las llamadas sI, sII y sH. El gas metano forma hidratos con estructura sI y su celda unitaria está constituida por 2 cavidades del tipo 5^{12} , es decir, son poliedros con 12 caras pentagonales y 6 cavidades $5^{12}6^2$, poliedros con 12 caras pentagonales y 2 caras hexagonales. El número de coordinación de estas cavidades son 20 y 24, y un radio promedio de 3.95 y 4.33 Å, respectivamente. Los vértices de los poliedros son las moléculas de agua y el gas puede ocupar hasta el 100% de las cavidades, lo cual brinda estabilidad a la estructura del enrejado (Sloan & Koh, 2007). Los hidratos de gas ocurren en la naturaleza en las regiones del permafrost, en el fondo marino o bien en industrias de recuperación y procesamiento de gas natural, generalmente a condiciones de temperaturas bajas (alrededor de 273.15 K) y presiones altas (hasta 100 MPa) (Sloan & Koh, 2007).

Los hidratos de gas se han estudiado durante varios años por diferentes motivos, en algunos casos se prefiere favorecer su formación, pues sirven como medios de almacenamiento de algún gas en particular, o bien porque su formación discrimina algún gas por su tamaño molecular de un efluente multicomponente y se logra la separación de la mezcla. Otras aplicaciones de la formación de hidratos de gas incluyen la purificación de agua de mar y concentración de jugos naturales (Babu *et al.*, 2018; Cai *et al.*, 2018; Eslamimanesh *et al.*, 2012; Filarsky *et al.*, 2018). Por otra parte, en ocasiones se busca inhibir o disminuir la ocurrencia de los hidratos de gas. Por ejemplo, su presencia puede originar la obstrucción del flujo en las tuberías que transportan gas natural, generando accidentes muy graves (Sloan *et al.*, 2011).

En este sentido, la simulación molecular se ha convertido en una herramienta muy valiosa para estudiar tanto la formación como la descomposición de los hidratos de gas pues ofrece un análisis a nivel atómico de los fenómenos que suceden durante ambos procesos. Esta herramienta ha permitido analizar diferentes condiciones de presión y temperatura que experimentalmente resultan ser costosas por el equipo in situ que se debe de utilizar para estudiar la formación/descomposición del hidrato de gas, obteniendo información que ha complementado y orientado el trabajo experimental en el campo de estudio de los hidratos de gas.

El análisis de la descomposición de los hidratos de metano por medio de Dinámica Molecular (DM) ha sido estudiado utilizando diferentes enfoques. Se ha reportado la disociación del hidrato de metano en sistemas que incluyen únicamente la fase hidrato (Ding *et al.*, 2007; English & Phelan, 2009; Luis *et al.*, 2010). A diferencia de English y Phelan (2009), quienes usan simulación de Dinámica Molecular en no-equilibrio para estudiar la disociación de hidratos de metano, Ding *et al.* (2007) y Luis *et al.* (2010) han usado simulaciones de Dinámica Molecular con el colectivo NPT para estudiar el efecto del potencial intermolecular de la molécula de agua. La descomposición del hidrato de metano se monitorea siguiendo los cambios con respecto a la temperatura en las funciones de distribución radial o en el número de coordinación. En el caso de Ding *et al.* (2007), el análisis es principalmente para las moléculas de agua, pudiendo detectar la disociación del hidrato cuando el número de coordinación indica que en el sistema las moléculas de agua ya no forman parte de un arreglo tetraédrico. Otros resultados que indicaron la descomposición de la fase hidrato incluyeron el análisis del desplazamiento cuadrado medio de las moléculas y cambios en el volumen del sistema cuando aumenta la temperatura a una presión constante. Luis *et al.* (2010), analizaron la influencia del potencial intermolecular del agua, encontrando que el modelo SPC/E es capaz de detectar la transición de una fase sólida a fluida. Sus conclusiones se basaron en el número de coordinación para las moléculas de metano.

Por otra parte, también se estudiado la disociación del hidrato de metano en sistemas que incluyen diferentes tipos de interfases como gas-hidrato-líquido o líquido-hidrato (Choudhary *et al.*, 2019; Conde & Vega, 2010; Gao *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020a; Li *et al.*, 2020b; Liu *et al.*, 2017; Maddah *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2019). En la mayoría de los casos donde el hidrato de metano se encuentra en contacto con otras fases fluidas, los objetivos

de estudio se han centrado en analizar el efecto del tipo y geometría de la interfase, la temperatura inicial, el porcentaje de cavidades ocupadas en el hidrato de metano, la presencia de inhibidores en la solución acuosa en contacto con el hidrato y el tamaño del sistema analizado. En general, la metodología con la cual el proceso de disociación del hidrato de metano es analizado coincide en iniciar la simulación del sistema por encima de la temperatura de coexistencia hidrato-gas-líquido y continuar la simulación hasta detectar que el hidrato de metano se desestabiliza y se obtiene un sistema sin presencia de hidratos de metano. Otro punto interesante es que varios autores (Baghel *et al.*, 2013; Bagherzadeh *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2018; Yagasaki *et al.*, 2014) han reportado la formación de burbujas de metano durante la descomposición del hidrato, estas burbujas pueden deberse a la descomposición abrupta del hidrato de metano por las altas temperaturas que se usan al inicio de las simulaciones, lo cual genera que el metano al tener una baja solubilidad en la solución acuosa se le dificulta mezclarse uniformemente durante el tiempo analizado. Por esta razón, resulta interesante analizar la dinámica del sistema hidrato-gas-líquido cuando se comienza un calentamiento gradual desde una temperatura por debajo de la temperatura de disociación del hidrato y analizar si persiste la formación de burbujas de gas metano durante la disociación del hidrato de metano. En este trabajo se usa la metodología propuesta por Choudhary *et al.* (2019), quienes abordaron la predicción del punto de disociación de los hidratos de metano aplicando la técnica "void-induced-melting" y compararon los modelos del potencial intermolecular del agua TIP4P/Ice, TIP4P/2005, TIP4P y SPC/E. Choudhary *et al.* (2019), realizan simulaciones NPT donde se incrementa la temperatura en un procedimiento de recocido simulado o simulated-annealing, durante el cual cada 60 ns el sistema se equilibra a temperatura constante por los primeros 50 ns y en los siguientes 10 ns, la temperatura se incrementa gradualmente en 5 K. Este procedimiento provee suficiente tiempo para equilibrar el sistema a cada temperatura, de tal forma que este lento incremento de temperatura previene un repentino cambio en la estructura del hidrato de metano.

En este trabajo uno de los objetivos es analizar el efecto de rampas de calentamiento hasta detectar la disociación del hidrato de metano. Por otra parte, se analiza el efecto de los dos tipos de interfase creadas en el sistema gas-líquido-hidrato y observar si se forman burbujas de metano durante la descomposición del hidrato, así como el efecto de cambios en la presión del sistema.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se utiliza el método de coexistencia directa, es decir el sistema consiste en una fase con 256 moléculas de gas metano, seguida de 736 moléculas de agua líquida y finalmente 4x2x2 celdas unitarias de hidrato de metano sI, el cual consiste en 736 moléculas de agua y 128 moléculas de metano. La separación entre cada región (slab) es de 1.5 Å. El sistema inicial tiene unas dimensiones de 128 Å x 24 Å x 24 Å (ver Figura 1). Para generar las configuraciones del gas y líquido se usa el software Packmol (Martínez *et al.*, 2012), las coordenadas de la celda unitaria del hidrato se calculan de acuerdo con datos cristalográficos (McMullan & Jeffrey, 1965). En la Figura 1, las moléculas de agua se representan por líneas de color rojo y blanco, mientras que las moléculas de metano son esferas de color azul

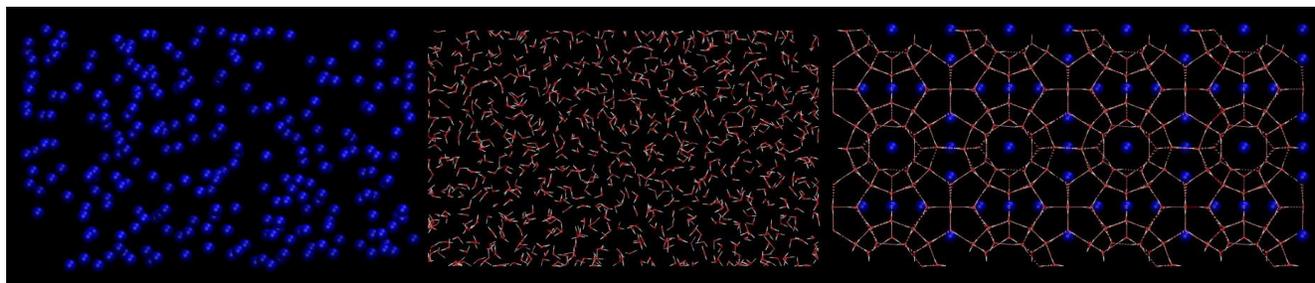


Fig. 1: Sistema Gas-Líquido-Hidrato de metano al inicio de las simulaciones

El modelo para el agua fue el TIP4P/Ice (Abascal *et al.*, 2005) y para el metano se utiliza un potencial OPLS-UA (Guillot *et al.*, 1991). Las simulaciones se hicieron utilizando el software GROMACS v5.14 (Abraham *et al.*, 2015). Las ecuaciones de movimiento de Newton se resuelven utilizando el algoritmo de Leap-Frog (Hockney *et al.*, 1974), el tamaño de paso de integración fue de 2 fs. Los enlaces O-H de las moléculas de agua se mantienen rígidos usando el algoritmo LINCS (Hess *et al.*, 1997). Se aplicaron reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot para calcular interacciones del tipo Lennard-Jones (LJ) entre los sitios de las moléculas agua y metano. Se utiliza el método Particle-mesh Ewald (PME) (Essmann *et al.*, 1995) para calcular las interacciones electrostáticas de largo alcance y se aplican correcciones de energía y presión. Se utilizan condiciones de frontera periódicas en todas las direcciones con un radio de corte de 11 Å. Para controlar la temperatura se utiliza el algoritmo de Nosé-Hoover (Hoover, 1985) y para controlar la presión se utiliza el método de Parrinello-Rahman (Nosé & Klein, 1983; Parrinello & Rahman, 1981) con una constante de acoplamiento de 2 ps en termostato y baróstato. La caja de simulación puede fluctuar independientemente en sus tres lados.

Una vez generado el sistema inicial se usa el método steepest descent para minimizar la energía y relajar el sistema, posteriormente se utiliza un ensemble NVT para ajustar la temperatura a 260 K, posteriormente se utiliza un colectivo NPT para equilibrar los sistemas para cada una de las presiones analizadas 40, 80 y 340 bar. Durante esta etapa se monitorea la energía potencial del sistema y además se observa que en todos los casos la estructura del hidrato se mantiene sin descomposición. Posteriormente, se incrementa la temperatura gradualmente realizando rampas de calentamiento de 0.025 K/ns por 1600 ns para llegar hasta 305 K para cada una de las presiones. Cada rampa tiene una duración de 200 ns durante los cuales los primeros 100 ns se incrementa la temperatura y en los otros 100 ns se mantiene la temperatura final. En la última etapa se incrementa las rampas de temperatura en 0.2 K/ns por 200 ns hasta llegar a la temperatura de 325 K. Durante esta etapa se analizan para todos los sistemas los cambios en la energía potencial, para las moléculas de agua y metano que conforman la región inicial del hidrato. Además, se analizan sus funciones de distribución radial (RDF), el número de puentes de hidrógeno, y los parámetros de orden F_3 y $F_{4\phi}$. Todo ello permite monitorear la descomposición del hidrato.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la energía potencial

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de la energía potencial del sistema gas-líquido-hidrato con respecto al tiempo de simulación para diferentes presiones, cuando el sistema se somete a rampas de calentamiento, que abarcan de 260 K hasta 305 K a una velocidad de 0.025 K/ns y luego de 305 K a 325 K con un incremento de 0.2 K/ns. En la Figura 2 se observan para las presiones analizadas, tres regiones: en la primera región la energía se mantiene oscilando alrededor de un valor constante, posteriormente ocurre la descomposición parcial del hidrato de metano y por este proceso endotérmico, la energía potencial del sistema comienza a incrementarse y en la última región la energía potencial vuelve a oscilar alrededor de otro valor constante, una vez que el hidrato de metano se ha descompuesto. Este comportamiento es similar para todas las presiones analizadas.

Como ha ocurrido en otros trabajos (Conde & Vega, 2010; Dai *et al.*, 2020; Kastanidis *et al.*, 2018; Michalis *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2018; Uddin & Coombe, 2014; Yu *et al.*, 2020), el cambio abrupto en la energía potencial del sistema coincide con la descomposición del hidrato de metano. En nuestro caso, debido a que el sistema gradualmente va cambiando de temperatura, este cambio de pendiente en la energía potencial no ocurre de forma instantánea. Por lo tanto, la descomposición del hidrato de metano no ha ocurrido de forma inmediata, sino hasta que se ha sobrepasado la temperatura de disociación experimental, es que se ha logrado detectar la descomposición del hidrato de metano. Los cambios en la energía potencial están relacionados con cambios en las propiedades estructurales en el sistema como se describirá más adelante. En la Figura 2 se aprecia que para el sistema a 40 bar los cambios en la energía potencial ocurren más rápidamente en comparación con el sistema a una mayor presión, 340 bar, el cual se encuentra a condiciones termodinámicas más alejadas del punto de

disociación experimental. Los valores reportados experimentalmente para la disociación del hidrato de metano a las presiones de 39.2, 81 y 342.8 bar son 277.15 K (Circone *et al.*, 2005), 284.15 K (Circone *et al.*, 2005) y 295.94 K (Jager & Sloan, 2001), respectivamente.

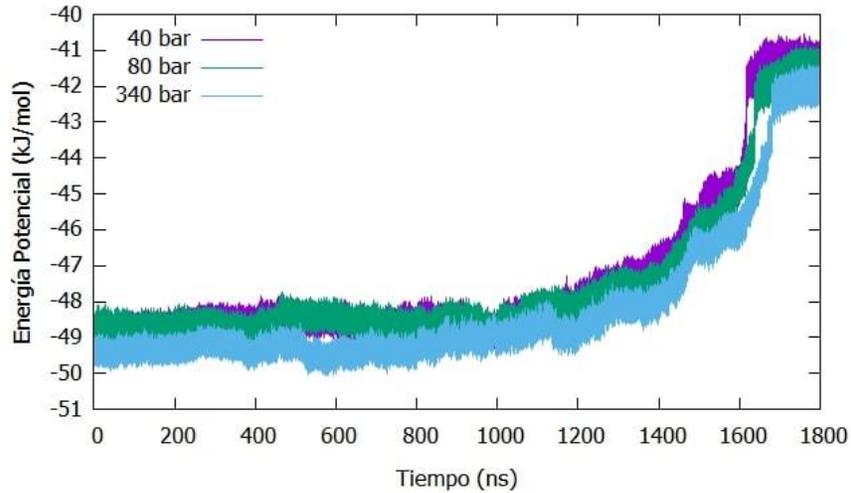


Fig. 2: Energía potencial de los sistemas durante el cambio de temperatura de 260 K a 325 K.

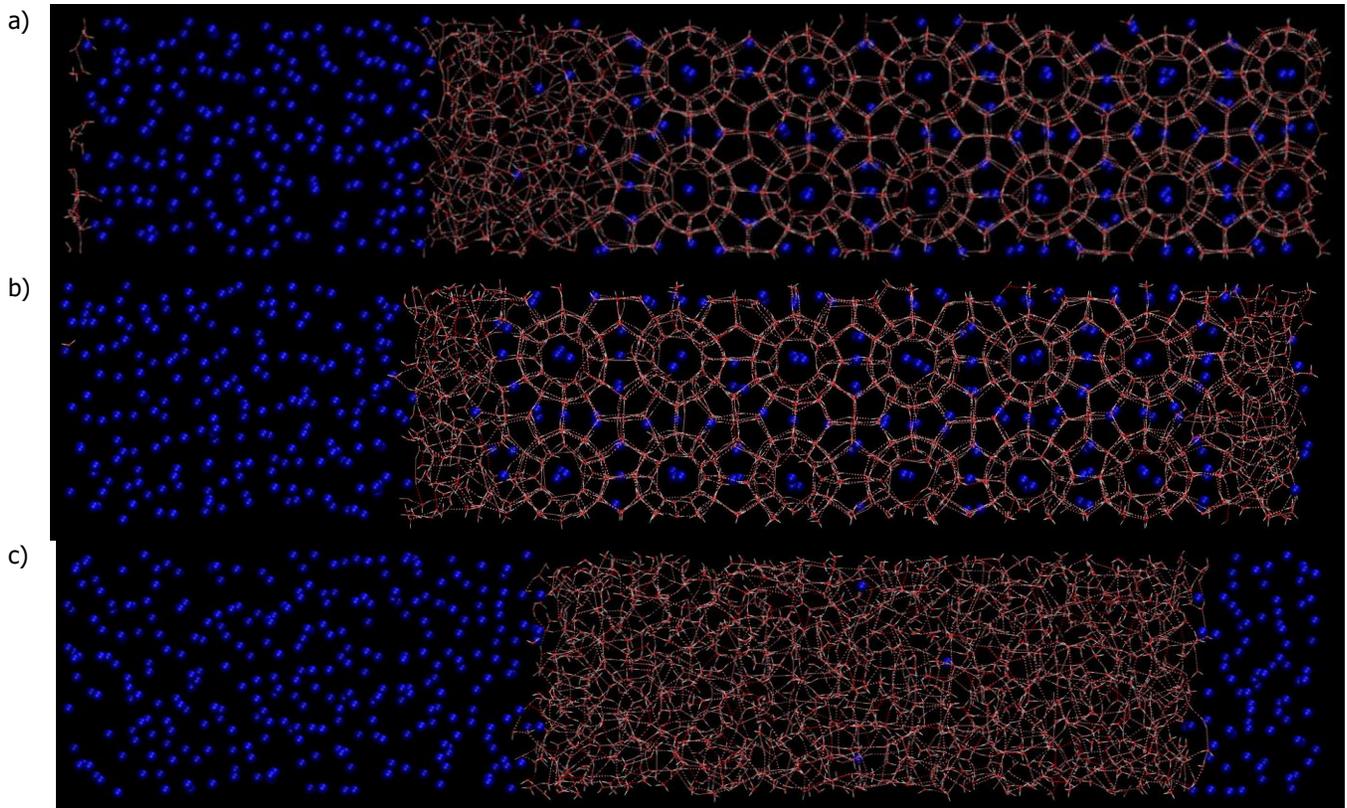


Fig. 3: Instantáneas del sistema gas-líquido-hidrato a 340 bar y varias temperaturas: a) T = 260 K, b) T = 300 K y c) T = 325 K.

En las Figuras 3a-c se muestran las instantáneas de la configuración del sistema a 340 bar en diferentes tiempos de simulación coincidiendo con las 3 regiones de cambios en la energía potencial, antes mencionadas. En la Figura 3a se observa el sistema gas-líquido-hidrato después de 1000 ns de equilibración a 260 K y 340 bar, el cual consideraremos el tiempo inicial en el proceso de calentamiento. Si se compara la Figura 3a con la Figura 1 se aprecia el crecimiento del hidrato, pues las condiciones de temperatura y presión están dentro de la región de coexistencia trifásica. Posteriormente, se sigue aumentando la temperatura hasta alcanzar los 300 K (Figura 3b). En esta figura, se observa que comienza a descomponerse el hidrato, en ambas interfases hidrato-gas e hidrato líquido. Para esta condición de temperatura y presión, el sistema se encuentra por encima de la temperatura de disociación reportada experimentalmente a 342.8 bar, que es de 295.94 K (Jager & Sloan, 2001). Posteriormente, se sigue aumentando la temperatura hasta los 305 K y finalmente se cambia a una rampa de calentamiento más severa de 5 K/ns. En la Figura 3c, el sistema ha alcanzado los 325 K y la instantánea muestra que el hidrato de metano se ha destruido y se ha convertido en un sistema de agua líquida y gas. Se observa además que el metano tiene muy baja solubilidad en el líquido y prácticamente se separa por completo del líquido. En la Figura 4 se muestra el perfil de densidad del metano a lo largo del eje X en la celda de simulación para la presión de 340 bar y la temperatura de 265 K y 325 K. Se observa que el metano para la temperatura de 265 K presenta en su perfil de densidad varios picos en la región de 8 a 12.5 nm, donde existe inicialmente la fase hidrato y otros picos de menor altura en la región de 5 a 8 nm donde se encuentra la fase líquida. Sin embargo, para la temperatura de 325 K, en estas dos regiones la densidad del metano disminuye considerablemente, lo que coincide con lo observado en las instantáneas de la Figura 3.

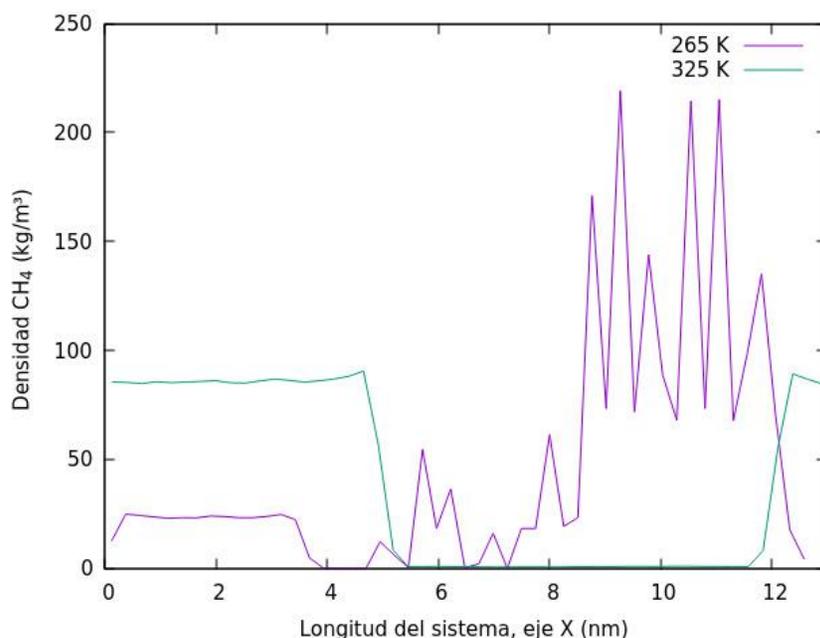


Fig. 4: Perfil de densidad del metano a lo largo del eje X para la presión de 340 bar y diferentes temperaturas.

Análisis de funciones de distribución radial (RDF)

Las RDF indican la distribución de probabilidad de que otras moléculas están a una cierta distancia de alguna molécula en particular. Estas funciones permiten detectar la estructura ordenada del enrejado que forman las moléculas de agua en el hidrato de gas. En las RDF para las moléculas de agua se presentan varios picos bien definidos y angostos, que indican el movimiento restringido que tienen las moléculas de agua al formar parte de las cavidades del hidrato de metano. La localización del primer pico representa la distancia a la cual se forman los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua vecinas. El segundo pico en las RDF representa la red

tetraédrica que forman las moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno con sus cuatro moléculas de agua vecinas (Dai *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020a). En el caso del agua líquida las gráficas de las RDF muestran picos más anchos y generalmente se aprecia un solo pico, relacionado con la primera capa de moléculas que rodea a la molécula de interés.

Se ha observado en simulaciones de la descomposición del hidrato de metano, que las capas más internas del hidrato no se disocian instantáneamente, sino hasta que un 30-50% de la interfase del hidrato ya se ha disociado (Baghel *et al.*, 2013). En nuestro caso, también se observó que la descomposición del hidrato de metano ocurre de forma gradual a temperaturas por encima de las condiciones de disociación experimental y ocurre en forma abrupta hasta que se alcanza la última rampa de temperatura.

Por lo anterior, se decidió analizar la fase hidrato en diferentes regiones a lo largo de la caja de simulación. De esta forma se analizan las RDF en cada una de estas capas y se observa a que temperatura comienza la descomposición del hidrato y en que interfase gas-hidrato o bien líquido-hidrato, inicia la descomposición. La región del hidrato en el sistema trifásico comprende a partir de los 8 nm y hasta los 12.8 nm, entonces se analizan capas con un espesor de 0.8 nm en esta región. Únicamente se analiza el movimiento de las moléculas de agua del hidrato de metano inicial que están dentro de cada una de estas capas, obteniendo sus RDF oxígeno-oxígeno.

En la Figura 5 se muestran las RDF oxígeno-oxígeno para las capas más cercanas a la interfase líquido-hidrato y gas-hidrato a diferentes temperaturas a la presión de 340 bar.

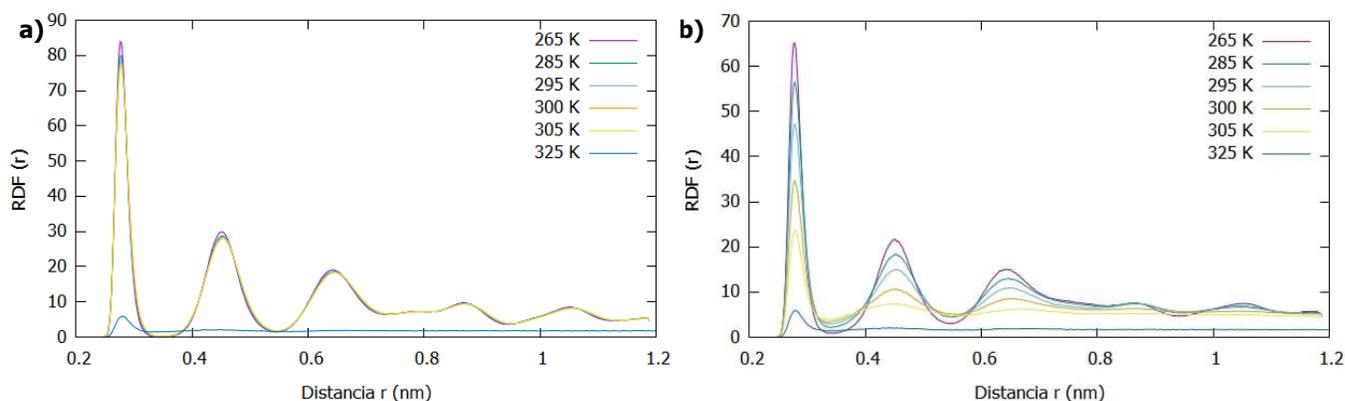


Fig. 5: RDF oxígeno-oxígeno a 340 bar, a) interfase líquido-hidrato y b) interfase hidrato-gas.

En la Figura 5a se aprecia que las RDF oxígeno-oxígeno para la capa que está más cercana a la interfase líquido-hidrato (8-8.8 nm), a excepción de la temperatura de 325 K, muestran RDFs similares que indican que en esta zona el hidrato de metano permanece sin disociarse. Por el contrario, en la capa más allá de los 12 nm y cerca de la fase gaseosa (Figura 5b), existen cambios en la altura y ancho de los picos de las RDF. Esto indica que el hidrato de metano en esta región permanece con una estructura sin cambios sustanciales hasta la temperatura de 295 K y para temperaturas más altas disminuyen las alturas de todos los picos. El segundo y tercer picos casi desaparecen, lo cual está relacionado con un cambio significativo en el número de puentes de hidrógeno y pérdida de la estructura en la red tetraédrica que forman las moléculas de agua.

Un comportamiento similar se observó para las otras presiones, es decir, el cambio en el comportamiento de la RDF con respecto a la temperatura es más evidente desde la penúltima capa en la interfase hidrato-gas en donde existe un cambio notorio en la altura de los picos y en su amplitud. Las RDF indicarían que la última

temperatura en la que el enrejado del hidrato de metano se mantiene sin grandes cambios en la altura y amplitud del primer y segundo pico de la RDF es la de 285 K para una presión de 40 bar. A 80 bar el análisis de las RDF en cada una de las capas permite identificar que la temperatura más alta a la que permanece sin disociarse el hidrato de metano en las últimas dos capas es de 290 K.

Análisis de puentes de hidrógeno

La existencia de puentes de hidrógeno es un punto clave en la estabilidad de los hidratos de gas y por lo tanto monitorear como cambia su número durante los incrementos de temperatura permite observar si la estructura de las cavidades se mantiene o bien se disocia. En la Figura 6 se muestra el número de puentes de hidrógeno formados entre las moléculas de agua que conforman la estructura inicial del hidrato de metano con respecto al tiempo para varios valores de temperatura para la presión de 340 bar. En todas las temperaturas el número de puentes de hidrógeno oscila alrededor de un valor constante. Sin embargo, conforme aumenta la temperatura se observa un menor número de puentes de hidrógeno, relacionado con la destrucción de cada vez un mayor número de cavidades del hidrato de metano. En la Figura 6 se observa que la temperatura más alta a la cual el hidrato de metano se mantiene sin cambios significativos en el número de puentes de hidrógeno es 295 K, coincidiendo con la temperatura detectada en el análisis de las RDF. Por último, cuando se incrementa la temperatura hasta los 325 K se observa un cambio súbito en el número de puentes de hidrógeno debido a la disociación completa del hidrato de metano. Adicionalmente, el efecto de la temperatura ocasiona que los ángulos y la distancia a la cual ocurren los puentes de hidrógeno se amplíen debido a la separación de las moléculas de agua, cuando el hidrato de metano se disocia. Para las otras presiones se obtuvo un comportamiento similar en el número de puentes de hidrógeno. El cambio en el número de puentes de hidrógeno para la presión de 40 bar se presenta a partir de los 285 K y a partir de los 290 K para la presión de 80 bar.

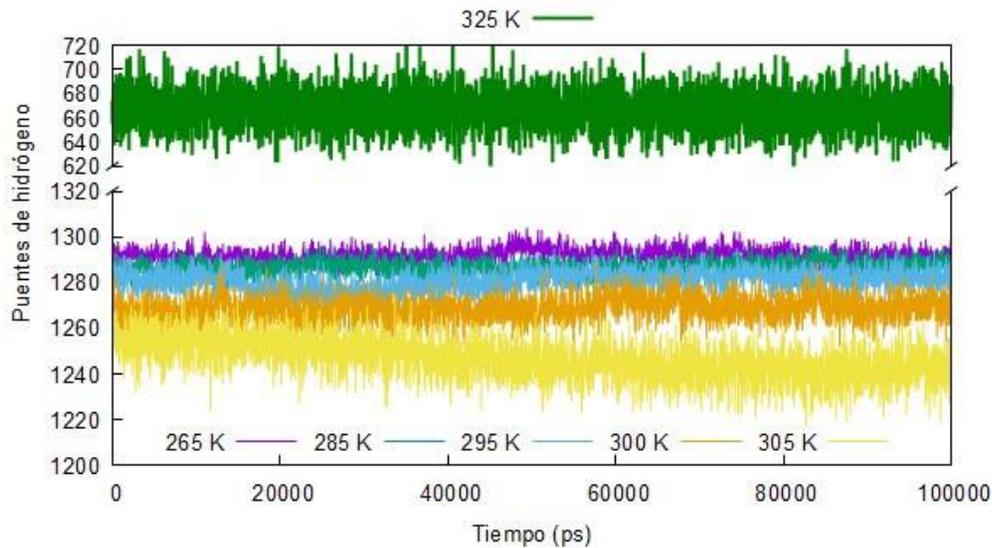


Fig. 6: Número de puentes de hidrógeno a 340 bar y diferentes temperaturas.

Análisis de parámetros F_3 y $F_{4\phi}$

La estructura local de las moléculas de agua en un hidrato de gas puede caracterizarse por los parámetros de orden F_3 y $F_{4\phi}$. El parámetro F_3 se define como:

$$F_3 = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i-1} \sum_{k=j+1}^{n_i} [|\cos \theta_{jik}| \cos \theta_{jik} + \cos^2(109.47^\circ)]^2 \quad (1)$$

Donde θ_{ijk} es el ángulo entre los átomos de oxígeno de tres moléculas de agua, donde i es el átomo central, j y k son los n_i átomos dentro de un radio de 0.35 nm alrededor del átomo i . F_3 mide la desviación de un arreglo tetraédrico ideal que forman las moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno. El valor de F_3 es cercano al valor de 0.1 en agua líquida y al valor de 0.01 en un sólido (incluyendo hielo e hidrato de gas) (Moon *et al.*, 2007). En nuestro estudio se calculó el parámetro F_3 para cada molécula de agua del hidrato de metano inicial y se promedia a lo largo de los últimos 100 ns para cada temperatura. Los resultados para las diferentes temperaturas y presiones se muestran en la Figura 7a. En esta figura se aprecia que para las presiones analizadas el valor promedio del parámetro F_3 comienza con valores por debajo de 0.02 y posteriormente su valor aumenta con la temperatura hasta llegar a 0.09. En los casos de 40 y 80 bar se tiene un comportamiento similar, con un incremento en el valor de F_3 con la misma rapidez. Los valores promedio obtenidos para el parámetro F_3 se obtuvieron para las moléculas de agua que inicialmente forman parte de la estructura del hidrato de metano. Durante la simulación, estas moléculas de agua tienen diferentes moléculas de agua vecinas que pueden formar parte o no de la estructura del hidrato de metano, puesto que se simula la coexistencia de las fases líquido, hidrato y gas. Por esta razón se obtienen valores cercanos a los reportados en la literatura para sistemas que contienen únicamente la fase hidrato o agua líquida. Es decir, F_3 cercano al valor de 0.01 en los casos donde todavía persiste la fase hidrato y valores cercanos a 0.1 para los casos donde prevalece principalmente una fase fluida (Moon *et al.*, 2007).

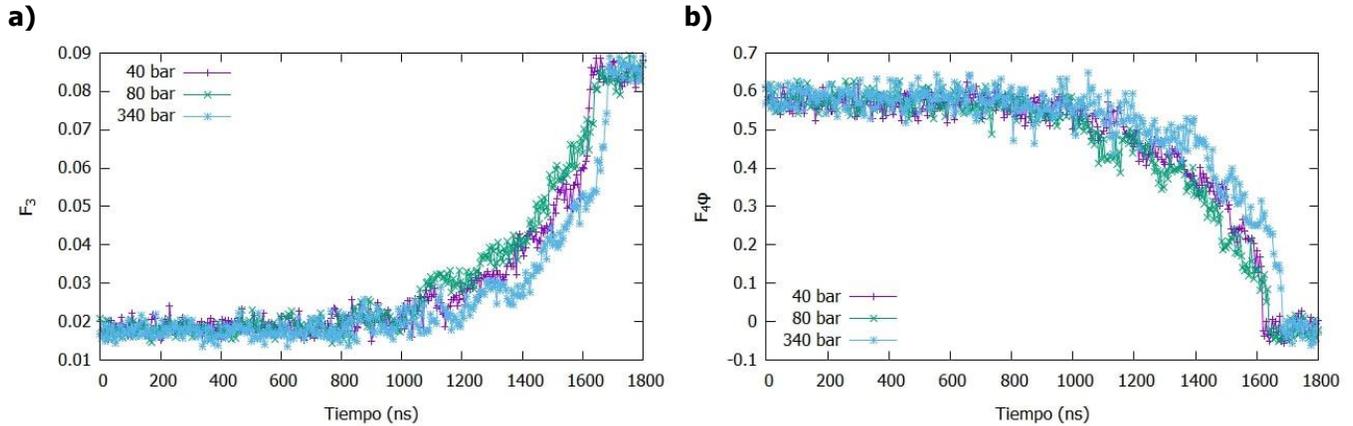


Fig. 7: Parámetros de orden a 40, 80 y 340 bar y diferentes temperaturas, a) F_3 y b) $F_{4\phi}$.

El parámetro de orden $F_{4\phi}$ describe el ángulo de torsión entre los átomos de oxígeno de dos moléculas de agua dentro de un rango de 0.3 nm y sus hidrógenos más alejados. Los valores promedio del parámetro $F_{4\phi}$ son de -0.04 para agua líquida y de 0.7 para un hidrato de gas (Jiménez-Ángeles & Firoozabadi, 2014; Moon *et al.*, 2007). El parámetro de orden se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$F_{4\phi} = \frac{1}{n_i} \sum_{i=1}^{n_i} \cos(3\phi_i) \quad (2)$$

Donde ϕ_i es el ángulo de torsión entre los n_i oxígenos de las moléculas de agua que se encuentre a una distancia menor a 0.3 nm del oxígeno i y sus hidrógenos más alejados. En la Figura 7b se muestran los resultados del parámetro $F_{4\phi}$. Los valores del parámetro $F_{4\phi}$ coinciden para temperaturas bajas con valores cercanos a 0.6, lo cual indicaría que las moléculas de agua mantienen la estructura ordenada del hidrato de metano. Luego, conforme se aumenta la temperatura para las tres presiones, el valor de $F_{4\phi}$ empieza a disminuir hasta llegar a oscilar alrededor de valores cercanos a 0.01, indicando que estas mismas moléculas de agua se comportan ahora como agua líquida. Al igual que el caso del parámetro F_3 se observa que el valor del parámetro $F_{4\phi}$ se acerca a los valores reportados en la literatura para las situaciones de agua líquida e hidrato

de gas (Jiménez-Ángeles & Firoozabadi, 2014; Moon *et al.*, 2007). No se obtiene un valor exacto debido al movimiento de las moléculas de agua vecinas de cada una las moléculas de agua que inicialmente formaban parte de la estructura del hidrato de metano.

Análisis cinético de la disociación del hidrato

Existen diferentes métricas que permiten medir la velocidad de descomposición del hidrato de metano. Por ejemplo, para medir la velocidad a la cual el gas es liberado del hidrato se puede utilizar el método de Yagasaki (Yagasaki *et al.*, 2014), en el cual se considera que una molécula de metano está dentro de una cavidad cuando el parámetro de orden F_3 es menor a 0.3 para al menos 15 moléculas de agua que estén a una distancia de 0.55 nm de la molécula de metano. Otro método considera que cualquier molécula de gas ha sido liberada de una cavidad si el gas se ha desplazado más de 0.8 nm en cualquier dirección de su posición inicial. Así el número de moléculas de gas que se han liberado de las cavidades con respecto al tiempo se calculan para diferentes temperaturas y los datos se pueden ajustar a una ecuación del tipo Arrhenius (Kim *et al.*, 1987):

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{\Delta E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (3)$$

Donde ΔE_a es la energía de activación, k_0 es la constante intrínseca de la reacción de disociación, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y k es la velocidad de disociación del hidrato de gas.

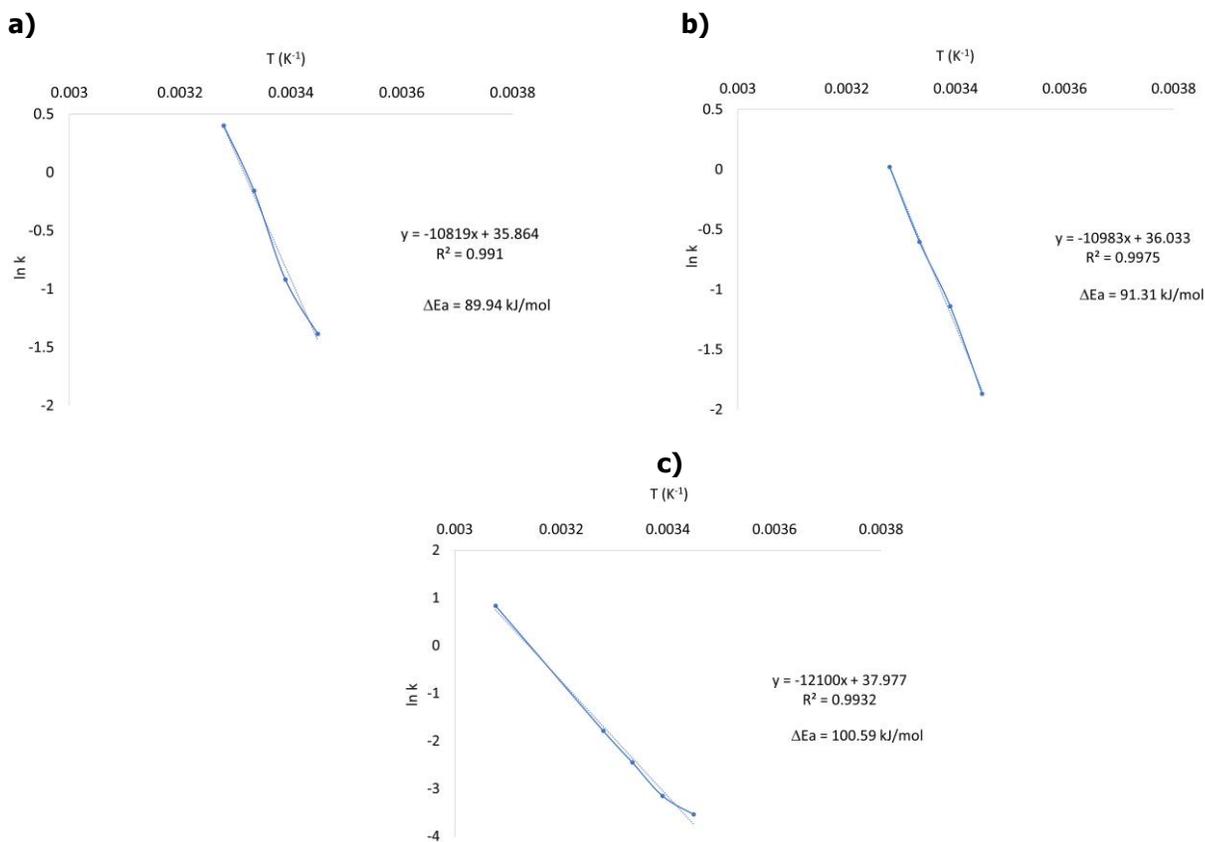


Fig. 8: Ajuste de las velocidades de disociación para: a) 40 bar, b) 80 bar y c) 340 bar.

Durante la descomposición del hidrato de gas existe un rompimiento de puentes de hidrógeno en la estructura del enrejado y la difusión de las moléculas de gas desde las cavidades parcialmente abiertas. Por lo tanto, otros autores consideran que medir la velocidad de disociación del hidrato se puede basar en la velocidad con que desaparecen el número de puentes de hidrógeno en el sistema (Uddin & Coombe, 2014). Estos autores calcularon la energía de activación para la descomposición de hidratos de metano y dióxido de carbono basándose en la velocidad de desaparición de puentes de hidrógeno.

Como se observó en la Figura 6, el aumento en la temperatura ocasiona que disminuya el número de puentes de hidrógeno en el sistema. En este trabajo se estimó la energía de activación, a partir de la velocidad de desaparición de los puentes de hidrógeno para cada una de las diferentes temperaturas finales de cada rampa. El promedio se hace sobre los últimos 100 ns de cada temperatura. De esta forma se pueden ajustar las velocidades de disociación a la ecuación de Arrhenius, de tal forma que se obtenga el mejor ajuste a una línea recta. Se analizaron los datos obtenidos con respecto al tiempo para la presión de 40 bar y el valor obtenido para ΔE_a fue de 89.9 kJ/mol. Este valor se encuentra por encima del valor experimental de 81 kJ/mol (Clarke & Bishnoi, 2001). Estas diferencias se pueden deber al grado de ocupación de las cavidades del hidrato de gas, pues al considerarse un 100% de ocupación se obtienen valores más altos de energía de activación con respecto al valor experimental que se determinó para muestras con alrededor del 95 % de ocupación (Yagasaki *et al.*, 2014).

Aunque el efecto de la presión en la velocidad de disociación no es tan significativo como cambios en la temperatura, los resultados observados para el cálculo de la energía de activación para las diferentes presiones analizadas (ver Figura 8) indican que al aumentar la presión disminuye la velocidad de descomposición y aumenta la energía de activación, pues es mayor la barrera energética a vencer para lograr la descomposición del hidrato de metano.

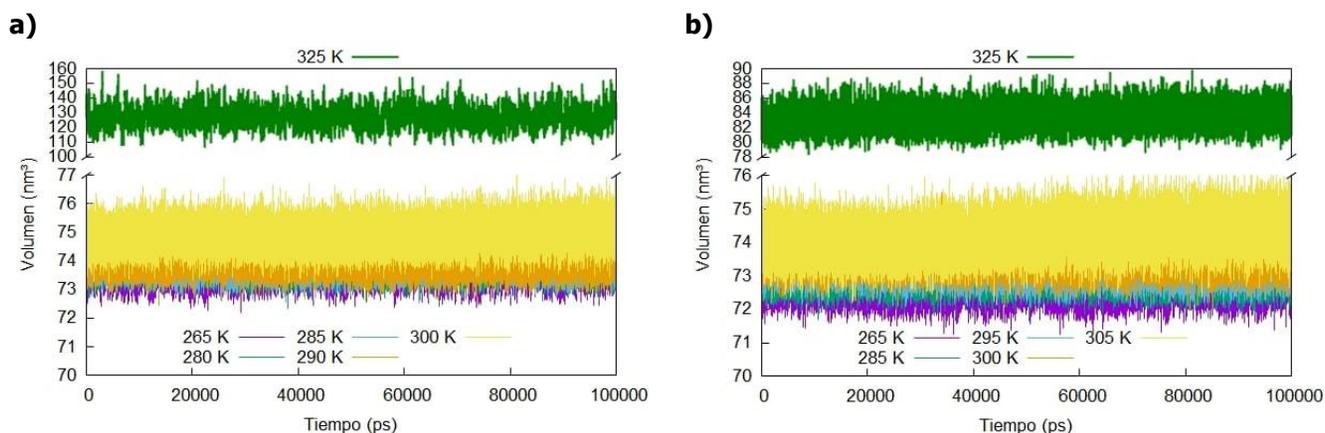


Fig. 9: Volumen de la caja de simulación a diferentes temperaturas, a) 40 bar y b) 340 bar.

Análisis de los cambios en el volumen del sistema.

En la Figura 9 se muestran los cambios que experimenta la caja de simulación durante las rampas de temperatura, para las presiones de 40 y 340 bar. A baja presión, los cambios en el volumen al aumentar la temperatura hasta 325 K es casi el doble de los valores reportados para las temperaturas inferiores, en donde aún existe hidrato de metano con diferentes grados de disociación. Al disociarse completamente el hidrato de metano, es quizá debido a la formación de burbujas del gas que tiene lugar este cambio súbito en el volumen, pues a bajas presiones la solubilidad del gas disminuye. Para la presión de 340 bar, si aumenta el volumen de la caja de simulación, pero no es tan severo el cambio como en las presiones inferiores. Esto podría deberse a que

el gas tiene mayor solubilidad que en los otros niveles de presión y no da lugar a burbujas que originan los cambios súbitos de volumen en el sistema.

CONCLUSIONES

En este trabajo se aplicaron rampas de calentamiento para estudiar la disociación del hidrato de metano en un sistema compuesto por tres fases en equilibrio gas-líquido-hidrato. Se observaron cambios en la energía potencial y en propiedades estructurales como las RDF, número de puentes de hidrógeno, volumen y parámetros de orden F_3 y F_4 que están relacionados con los cambios en la estructura del hidrato de metano. Se observó que la mayoría de los análisis coinciden en la temperatura de disociación de 285 K, 290 K y 295 K para 40, 80 y 340 bar, respectivamente, para los modelos aquí utilizados. Estos resultados tienen errores del 2.83, 2.05 y 0.31 %, respectivamente, con respecto a las temperaturas de disociación experimental para las tres presiones analizadas. Se encontró que la interfase gas-hidrato es la que es más susceptible a los cambios en la temperatura y donde comienza más rápidamente el proceso de descomposición. Se detectó que aún a temperaturas por encima del valor experimental, las capas del hidrato más cercanas a la interfase líquido-hidrato se mantienen sin descomposición.

En este caso, debido a se tiene una fase gaseosa desde un inicio de la simulación, esta permite fácilmente atrapar a las moléculas de gas que son liberadas durante la descomposición del hidrato de metano. Además, las rampas de calentamiento son graduales por lo cual no se observaron en las instantáneas del sistema la formación de burbujas durante la descomposición del hidrato. Estas burbujas se han observado en otros trabajos (Baghel *et al.*, 2013; Bagherzadeh *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2018) donde se manejan temperaturas de descomposición más elevadas desde un inicio de la simulación. No obstante, el cambio abrupto en el volumen de la caja de simulación sería un indicativo de la liberación espontánea del gas del hidrato y de la formación de burbujas que desaparecen en muy poco tiempo para ser apreciadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo otorgado por LANCAD y CONACYT para tiempo de cómputo en la supercomputadora Yoltla/Miztli/Xiuhcoatl en el LSVP UAM-Iztapalapa/DGTIC UNAM/CGSTIC CINVESTAV. Así como el apoyo del Tecnológico Nacional de México (TecNM) proyecto 8311.20-P.

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>
- Babu, P., Nambiar, A., He, T., Karimi, I. A., Lee, J. D., Englezos, P. & Linga, P. (2018). A Review of Clathrate Hydrate Based Desalination to Strengthen Energy-Water Nexus. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6 (7), 8093–8107. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01616>
- Baghel, V.S., Kumar, R. & Roy, S. (2013). Heat transfer calculations for decomposition of structure I methane hydrates by molecular dynamics simulation. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (23), 12172–12182. <https://doi.org/10.1021/jp4023772>
- Bagherzadeh, S.A., Englezos, P., Alavi, S. & Ripmeester, J.A. (2012). Molecular simulation of non-equilibrium methane

- hydrate decomposition process. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *44* (1), 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.08.021>
- Cai, J., Xu, C. G., Chen, Z. Y. & Li, X. Sen. (2018). Recovery of methane from coal-bed methane gas mixture via hydrate-based methane separation method by adding anionic surfactants. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, *40* (9), 1019–1026. <https://doi.org/10.1080/15567036.2013.820233>
- Choudhary, N., Chakrabarty, S., Roy, S. & Kumar, R. (2019). A comparison of different water models for melting point calculation of methane hydrate using molecular dynamics simulations. *Chemical Physics*, *516*, 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.08.036>
- Circone, S., Kirby, S.H. & Stern, L.A. (2005). Direct measurement of methane hydrate composition along the hydrate equilibrium boundary. *Journal of Physical Chemistry B*, *109* (19), 9468–9475. <https://doi.org/10.1021/jp0504874>
- Clarke, M. & Bishnoi, P. R. (2001). Determination of the Activation Energy and Intrinsic Rate Constant of Methane Gas Hydrate Decomposition. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *79* (February), 143–147. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450790122>
- Conde, M.M. & Vega, C. (2010). Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations. *Journal of Chemical Physics*, *064507*, 1–13. <https://doi.org/10.1063/1.3466751>
- Dai, C., Hu, Y., Wu, Y., Zhao, M. & Yue, T. (2020). Effects of structural properties of alcohol molecules on decomposition of natural gas hydrates: A molecular dynamics study. *Fuel*, *268* (January), 117322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117322>
- Ding, L. Y., Geng, C. Y., Zhao, Y. H., & Wen, H. (2007). Molecular dynamics simulation on the dissociation process of methane hydrates. *Molecular Simulation*, *33*(12), 1005–1016. <https://doi.org/10.1080/08927020701528524>
- English, N. J., & Phelan, G. M. (2009). Molecular dynamics study of thermal-driven methane hydrate dissociation. *Journal of Chemical Physics*, *131*, 0747041–0747048. <https://doi.org/10.1063/1.3211089>
- 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. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *46*, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.10.006>
- Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M.L., Darden, T., Lee, H. & Pedersen, L.G. (1995). A smooth particle mesh Ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, *103* (19), 8577–8593. <https://doi.org/10.1063/1.470117>
- Filarsky, F., Schmuck, C., & Schultz, H. J. (2018). Development of a biogas production and purification process using promoted gas hydrate formation — A feasibility study. *Chemical Engineering Research and Design*, *134*, 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.009>
- Gao, F., Gupta, K. M., Yuan, S. & Jiang, J. (2018). Decomposition of CH₄ hydrate: effects of temperature and salt from molecular simulations. *Molecular Simulation*, *44* (15), 1220–1228. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1478090>
- 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>

- Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H.J.C. & Fraaije, J.G.E.M. (1997). LINCS: A Linear Constraint Solver for molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 18 (12), 1463–1472. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)
- Hockney, R.W., Goel, S.P. & Eastwood, J.W. (1974). Quiet high-resolution computer models of a plasma. *Journal of Computational Physics*, 14 (2), 148–158. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(74\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0021-9991(74)90010-2)
- Hoover, W.G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31 (3), 1695–1697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
- Jager, M.D. & Sloan, E.D. (2001). The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 185 (1–2), 89–99. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00459-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00459-9)
- 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>
- Kastanidis, P., Michalis, V.K., Romanos, G.E., Stubos, A.K., Economou, I.G. & Tsimpanogiannis, I.N. (2018). Solubility of Methane and Carbon Dioxide in the Aqueous Phase of the Ternary (Methane + Carbon Dioxide + Water) Mixture: Experimental Measurements and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63 (4), 1027–1035. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00777>
- Kim, H.C., Bishnoi, P.R., Heidemann, R.A. & Rizvi, S.S.H. (1987). Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical Engineering Science*, 42 (1983), 1645–1653. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80169-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80169-0)
- Li, J., Liang, Z., Wang, Z. & Bao, W. (2020a). Molecular Dynamics Simulation of Decomposition of Methane Hydrate and Interfacial Characteristics in Nanostructure Region. *International Journal of Thermophysics*, 41 (2). <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2591-4>
- Li, K., Chen, B., Song, Y. & Yang, M. (2020b). Molecular dynamics simulation of the effects of different thermodynamic parameters on methane hydrate dissociation: An analysis of temperature, pressure and gas concentrations. *Fluid Phase Equilibria*, 516, 112606. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112606>
- Liu, Y., Zhao, L., Deng, S. & Bai, D. (2017). Evolution of bubbles in decomposition and replacement process of methane hydrate. *Molecular Simulation*, 43 (13–16), 1061–1073. <https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1359745>
- Luis, D. P., López-Lemus, J., Mayorga, M., & Romero-Salazar, L. (2010). Performance of rigid water models in the phase transition of clathrates. *Molecular Simulation*, 36 (1), 35–40. <https://doi.org/10.1080/08927020903096072>
- Maddah, M., Maddah, M. & Peyvandi, K. (2018). Molecular dynamics simulation of methane hydrate formation in presence and absence of amino acid inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 721–732. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.108>
- Martínez, L., Andrade, R. & Birgin, E.G., Martínez, J. M. (2012). Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 30 (13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
- McMullan, R.K. & Jeffrey, G.A. (1965). Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate. *The Journal of Chemical Physics*, 42 (8), 2725–2732. <https://doi.org/10.1063/1.1703228>
- Michalis, V.K., Tsimpanogiannis, I.N., Stubos, A.K. & Economou, I.G. (2016). Direct phase coexistence molecular dynamics study of the phase equilibria of the ternary methane-carbon dioxide-water hydrate system. *Physical*

Chemistry Chemical Physics, 18(34), 23538–23548. <https://doi.org/10.1039/c6cp04647a>

Moon, C., Hawtin, R. W., & Rodger, P. M. (2007). Nucleation and control of clathrate hydrates: Insights from simulation. *Faraday Discussions*, 136, 367–382. <https://doi.org/10.1039/b618194p>

Nosé, S. & Klein, M.L. (1983). Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics*, 50 (5), 1055–1076.

Parrinello, M., & Rhman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52 (12), 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>

Sloan, D., Koh, C., Sum, A.K., Ballard, A.L., Creek, J., Eaton, M. *et al.* (Ed.). (2011). Appendix-Six Industrial Hydrate Blockage Examples and Lessons Learned. In *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance* (pp. 171–191). Gulf Professional Publishing.

Sloan, E. D., & Koh, C. A. (2007). *Clathrate hydrates of natural gases* (3rd ed.). CRC Press.

Sun, X., Zhou, G., Zhu, J., Wu, H., Lu, G., & Bai, D. (2019). Molecular Dynamics Simulation of Methane Hydrate Decomposition in the Presence of Alcohol Additives. *ChemPhysChem*, 20 (19), 2553–2565. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900742>

Sun, Z., Wang, H., Yao, J., Sun, Z., Bongole, K., Zhu, X. *et al.* (2018). Effect of cage-specific occupancy on the dissociation rate of a three-phase coexistence methane hydrate system: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 55 (November), 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.05.004>

Uddin, M. & Coombe, D. (2014). Kinetics of CH₄ and CO₂ hydrate dissociation and gas bubble evolution via MD simulation. *Journal of Physical Chemistry A*, 118 (11), 1971–1988. <https://doi.org/10.1021/jp410789j>

Yagasaki, T., Matsumoto, M., Andoh, Y., Okazaki, S. & Tanaka, H. (2014). Effect of Bubble Formation on the Dissociation of Methane Hydrate in Water: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 118, 1900–1906. <https://doi.org/10.1021/jp412692d>

Yu, K. Bin, Yazaydin, A.O., Yu, K. Bin & Yazaydin, A.O. (2020). Does Confinement Enable Methane Hydrate Growth at Low Pressures? Insights from Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, 124 (20), 11015–11022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02246>

