

UN ESTUDIO SOBRE HIDRATOS DE METANO TIPO II A TEMPERATURA AMBIENTE CON DINAMICA MOLECULAR

A STUDY OF TYPE II METHANE HYDRATES AT ROOM TEMPERATURE FROM MOLECULAR DYNAMICS

F. Castillo-Borja, R. Vázquez-Román y J. F. J. Alvarado*

*Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Química.
Av. Tecnológico y G. Cubas s/n, Celaya 38010, Guanajuato, México.*

Recibido 1 de Julio 2005; Aceptado 4 de Diciembre de 2005

Resumen

La información experimental acerca de los hidratos de metano indica que estos compuestos tienen una estructura tipo I. Por otra parte, la estructura tipo II únicamente se ha verificado experimentalmente con moléculas de un tamaño mayor al del metano. En este trabajo se ha estudiado mediante simulaciones de dinámica molecular la posibilidad de la existencia de hidratos de metano con estructura tipo II. La temperatura analizada fue de 298 K y el grado de ocupación de las cavidades se varió desde un 50% hasta un 100%. Los resultados obtenidos incluyen las funciones de distribución radial (RDF), las funciones de autocorrelación de la velocidad (VACF), el desplazamiento cuadrado medio (MSD), la energía potencial total y la presión del sistema. En base a los resultados obtenidos de la simulación molecular se puede concluir que, a temperatura ambiente, se necesitan ocupaciones mayores al 95% en las cavidades chicas para asegurar la estabilidad de los hidratos de metano con estructura tipo II.

Palabras clave: hidratos de metano, dinámica molecular, funciones de distribución radial, funciones de autocorrelación de la velocidad, desplazamiento cuadrático medio.

Abstract

Experimental information on methane hydrates indicates that these compounds form type I structures. There is also experimental evidence that, only molecules bigger than those of methane, might occupy cavities in hydrates with type II structure. In this work we make use of molecular dynamics to explore the existence of type II methane hydrates. The temperature was set to 298 K and the degree of cavity occupancy was varied from 50% to 100%. The calculations include radial distribution functions (RDF), velocity autocorrelation functions (VACF), mean square atom displacement (MSD), the total potential energy and the pressure of the system. According to the results from molecular simulation we concluded that, at the simulated temperature, occupation larger than 95 % in the small cavities is required to assure the existence of type II structure methane hydrates.

Keywords: methane hydrates, molecular dynamics, radial distribution functions, velocity autocorrelation functions, mean square atom displacement.

1. Introducción

Los hidratos son compuestos de inclusión con un enrejado de moléculas de agua y moléculas huésped que ocupan las cavidades del enrejado proporcionando estabilidad al hidrato (Sloan, 1998). En años recientes, ante el descubrimiento de una gran cantidad de metano existente en forma de hidrato en el fondo de los océanos y en las áreas árticas del *permafrost*, (Bagirov y Lerche, 1997) se ha despertado el interés en el conocimiento de las propiedades físicas de los hidratos de metano. Se ha estimado que la cantidad de gas almacenado en los hidratos excede por un factor de dos a la cantidad almacenada en los depósitos convencionales de

combustibles fósiles (Kvenvolden, 1988). En el futuro, la posibilidad del aprovechamiento de este recurso requiere de un amplio entendimiento de la estructura y dinámica de los hidratos de metano a condiciones de temperatura y presión bajo las cuales existen en la naturaleza.

Hasta la fecha se han identificado completamente tres tipos de estructuras para los hidratos: estructura I, II y H. Específicamente, se han reportado que existen hidratos de metano con una estructura tipo I a condiciones de bajas presiones. Recientemente Chou y col. (2000) observaron experimentalmente un cambio de fase a temperatura ambiente del tipo I al II para los hidratos de metano a presiones cercanas a 0.1 GPa y del tipo

*Autor para la correspondencia: E-mail: javier@iqcelaya.itc.mx
Tel. (461) 6117575 Ext. 157

II al H a presiones de aproximadamente 0.6 GPa. Los cristales de hidratos de metano son muy difíciles de sintetizar y existe gran dificultad para obtener datos experimentales precisos sobre su estructura y dinámica. Por esta razón, varios trabajos (Tse y col., 1983; Rodger, 1990; Chialvo y col., 2002; Moon y col., 2003) se han enfocado a una aproximación teórica a partir de simulaciones de dinámica molecular para la obtención de datos sobre la configuración de este tipo de hidratos. En este trabajo se estudia, mediante simulaciones de dinámica molecular, la posibilidad de que los hidratos de metano tipo II existan a temperatura ambiente, confirmando así lo reportado por Chou y col. (2000).

2. Metodología

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NVT, es decir manteniendo el número de moléculas, volumen y temperatura constantes, utilizando el esquema de Nosé (1984). En este esquema se introduce un grado de libertad adicional, s , correspondiente a un baño de calor, de tal manera que la temperatura se mantiene alrededor de un valor constante y la energía total de la celda de simulación fluctúa debido al contacto térmico con el baño de calor. Las interacciones térmicas entre el sistema y el baño de calor son expresadas como un escalamiento de las velocidades de las partículas por la variable s . Las ecuaciones siguientes describen al ensamble NVT para moléculas rígidas, es decir, que sus ángulos internos y longitudes de enlace se mantienen constantes:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} &= \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \\ \frac{d^2 s}{dt^2} &= \frac{1}{s} \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 \\ &+ \frac{s}{M_s} \left[\sum_i m_i \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 - g k_B T + \sum_i \boldsymbol{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I}_i^b \cdot \boldsymbol{\omega}_i^b \right] \\ \frac{d\boldsymbol{\omega}_{ix}^b}{dt} &= \frac{\tau_{ix}^b}{I_{ixx}^b} + \left(\frac{I_{iyy}^b - I_{izz}^b}{I_{ixx}^b} \right) \boldsymbol{\omega}_{iy}^b \boldsymbol{\omega}_{iz}^b - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \boldsymbol{\omega}_{ix}^b \\ \frac{d\boldsymbol{\omega}_{iy}^b}{dt} &= \frac{\tau_{iy}^b}{I_{iyy}^b} + \left(\frac{I_{izz}^b - I_{ixx}^b}{I_{iyy}^b} \right) \boldsymbol{\omega}_{iz}^b \boldsymbol{\omega}_{ix}^b - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \boldsymbol{\omega}_{iy}^b \\ \frac{d\boldsymbol{\omega}_{iz}^b}{dt} &= \frac{\tau_{iz}^b}{I_{izz}^b} + \left(\frac{I_{ixx}^b - I_{iyy}^b}{I_{izz}^b} \right) \boldsymbol{\omega}_{ix}^b \boldsymbol{\omega}_{iy}^b - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \boldsymbol{\omega}_{iz}^b \end{aligned} \quad (1)$$

donde \mathbf{f}_i es la suma de las fuerzas exteriores \mathbf{f}_{ij} que actúan sobre la molécula i en su centro de masa \mathbf{r}_i ; t es el tiempo; m_i es la masa de la molécula i ; k_B es la constante de Boltzmann; T es la temperatura del baño térmico; g es el número de grados de libertad; M_s es el parámetro asociado con el cambio de la variable s cuyo valor se ajusta empíricamente, de acuerdo a ciertos criterios propuestos más adelante;

\mathbf{I}_i^b es el tensor de inercia calculado con respecto a unos ejes coordenados fijos en el cuerpo de la molécula i e I_{ixx}^b , I_{iyy}^b e I_{izz}^b son los momentos principales de este tensor de inercia; $\boldsymbol{\omega}_{ix}^b$, $\boldsymbol{\omega}_{iy}^b$ y $\boldsymbol{\omega}_{iz}^b$, son las velocidades angulares en las direcciones x , y y z , respectivamente, para la molécula i en los ejes fijos en el cuerpo; por último τ_{ix}^b , τ_{iy}^b y τ_{iz}^b , son los momentos de las fuerzas o torques de la molécula i en las direcciones x , y y z , respectivamente, para los ejes fijos en el cuerpo.

Se aplicó un método de integración predictor-corrector de Gear de 5° orden para las ecuaciones de movimiento traslacional, es decir para $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$, y uno de 4° orden para las ecuaciones de movimiento rotacional, es decir para $\frac{d\boldsymbol{\omega}_i^b}{dt}$. Para resolver $\frac{d^2 s}{dt^2}$ se utilizó un método de 5° orden. Estos métodos predictor-corrector son descritos en Allen y Tildesley (1987).

Las moléculas de agua en el enrejado del hidrato son modeladas usando el potencial SPC de tres sitios (Berendsen y col., 1981). Este modelo tiene dos cargas electrostáticas positivas ($q_H = 0.41e$) localizadas en cada uno de los hidrógenos y una carga negativa ($q_O = -0.82e$) localizada en el oxígeno. El modelo incorpora un potencial de Lennard-Jones (LJ) para las interacciones oxígeno-oxígeno, cuyos parámetros σ y ϵ se dan en la Tabla 1, y un modelo Coulómbico para las interacciones electrostáticas entre todos los sitios con cargas. La energía potencial u_{ij} para el modelo SPC esta dada por:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_a \sum_b \left(\frac{q_i^a q_j^b}{r_{ij}^{ab}} + 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right) \quad (2)$$

donde q_i^a es la carga en el sitio a de la molécula i y r_{ij}^{ab} es la distancia entre los sitios a y b localizados en las moléculas i y j , respectivamente. Para el metano se usa el modelo de Williams con cinco sitios reportado por Chialvo y col. (2002), cuyos parámetros se muestran en la Tabla 1. La energía potencial para este modelo esta dada por:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_a \sum_b \left(4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right) \quad (3)$$

Tabla 1. Parámetros de los potenciales intermoleculares para las moléculas huésped y enrejado

Parámetros	Interacción			
	CC	CH	HH	OO
ϵ_{ab}/k_B (K)	48.72	20.55	6.79	78.23
σ_{ab} (Å)	3.351	3.024	2.868	3.166

Para las interacciones enrejado-huésped se usa un potencial de LJ, cuyos parámetros σ y ϵ se obtienen de las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot.

La caja de simulación está construida a partir de ocho celdas unitarias de hidrato tipo II, las cuales dan un total de 1088 moléculas de agua y 192 moléculas de metano cuando se tiene el 100% de ocupación de las cavidades. El tiempo total de las simulaciones fue de 1000 ps; con los primeros 200 ps del tiempo total destinado a la equilibración. El paso de integración es de 1 fs y el muestreo se realiza cada 20 ps.

Además de calcular la presión y la energía potencial total se calcularon las funciones de distribución radial (RDF) sitio-sitio usando (Allen y Tildesley, 1987):

$$g_{ab}(r) = \frac{\langle n_b(r + \delta r) \rangle}{4\pi\rho_b \int r^2 dr} \quad (4)$$

donde ρ_b es la densidad media de sitios b y $\langle n_b(r + \delta r) \rangle$ corresponde al número promedio de sitios b para los cuales la distancia al sitio a está comprendida entre r y $r + \delta r$. Se obtuvo además el desplazamiento cuadrado medio de los átomos de oxígeno del enrejado (MSD) usando (Allen y Tildesley, 1987):

$$MSD(t) = \left\langle \sum_i |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (5)$$

donde $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$ es la distancia recorrida por una molécula i durante algún intervalo de tiempo t . Adicionalmente se calculó la función de autocorrelación de la velocidad (VACF), la cual se obtiene a través de la ecuación (Allen y Tildesley, 1987):

$$VACF(t) = \frac{\left\langle \sum_i \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Big|_{t=0} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Big|_{t=t} \right) \right\rangle}{\left\langle \sum_i \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Big|_{t=0} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Big|_{t=0} \right) \right\rangle} \quad (6)$$

en esta ecuación, $\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Big|_{t=t}$ es la velocidad de una partícula i en el tiempo t y $\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Big|_{t=0}$ es la velocidad de la partícula i en el tiempo inicial.

Una simulación en el ensamble NVT requiere de ciertos parámetros, entre los cuales figura la masa del termostato M_s que permitirá mantener la temperatura oscilando alrededor de un valor constante. Se requiere ajustar este parámetro conforme a la naturaleza y a las condiciones bajo las cuales se encuentra el sistema. La elección de M_s es arbitraria pero es crítica para el éxito de una simulación. Los criterios que se propusieron en este trabajo para determinar un valor adecuado de M_s son los siguientes: a) lograr un eficiente acoplamiento del

baño de calor y el sistema, lo cual se ve reflejado en la convergencia de la temperatura, b) la masa del termostato es un parámetro específico (Pekka y Lennart, 2002), esto quiere decir que será independiente de la masa del sistema y por lo tanto una masa M_s para un hidrato tipo I servirá también para uno tipo II a las mismas condiciones de temperatura. Lo anterior debido a que para un mismo huésped la diferencia entre los dos tipos de hidrato son el número de moléculas y la configuración que estas tienen. Únicamente se tienen datos experimentales P-T de hidratos de metano tipo I (Sloan, 1998) por lo que se decidió utilizar la estructura I para determinar M_s . La presión se calcula con la expresión del virial (Allen y Tildesley, 1987):

$$PV = Nk_bT + \langle W \rangle \quad (7)$$

donde V es el volumen del sistema y W es la función virial (Allen y Tildesley, 1987):

$$W = \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (8)$$

Esta presión calculada de las simulaciones para la estructura I puede ser comparada con las presiones experimentales de estos diagramas de fases para confirmar si se encuentran dentro de la región de hidratos. De esta manera, entre las masas M_s que logren estabilizar al sistema y produzcan la convergencia de la temperatura se eligió a una para usarla posteriormente en las simulaciones con la estructura II.

3. Resultados y discusión

Para examinar el efecto del grado de ocupación de las cavidades se hizo una serie de simulaciones en donde se varió el porcentaje de cavidades chicas ocupadas desde un 50% hasta un 100%. Ocupaciones típicas de las cavidades grandes son mayores al 95%, mientras que para las cavidades chicas son del 50% (Sloan, 1998). Por esta razón únicamente se varió el grado de ocupación de las cavidades chicas. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos donde U , U_{HH} , U_{HG} , U_{GG} y P representan la energía potencial total, la energía potencial por las interacciones enrejado-enrejado, enrejado-huésped, huésped-huésped y la presión, respectivamente. Se observó que aún cuando las energías potenciales totales de las simulaciones con un 95% y 100% de ocupación de las cavidades chicas no muestran gran variación entre ellas, estas si revelan diferencia con respecto a las obtenidas en la simulación con un 50% de ocupación. Esto indica que el incremento en la ocupación de las cavidades produce una mayor estabilización en el hidrato, representada por una disminución en la energía potencial total de aproximadamente 5 kJ/mol. En el caso de la presión esta fue calculada a partir del virial y aún cuando este método resulta no ser el mas apropiado para el caso de sólidos, los valores obtenidos caen dentro del intervalo de presiones

cercanas a 0.1 GPa, región donde Chou y col. (2000) encontraron hidratos de metano con estructura II.

En cada una de las simulaciones de la Tabla 2 se observó de manera general que la destrucción del enrejado del hidrato va acompañada de un claro aumento en la presión así como en las energías potenciales U , U_{HH} y U_{HG} ; mientras que la energía potencial U_{GG} disminuye como resultado de la desaparición de las cavidades.

Tabla 2. Propiedades termofísicas de los hidratos de metano tipo II a temperatura ambiente con diferente grado de ocupación de las cavidades chicas.

Propiedad	Ocupación cavidades chicas		
	50%	95%	100%
U (kJ/mol) ^a	-37.1 ± 0.03	-41.8 ± 0.15	-41.9 ± 0.09
U_{HH} (kJ/mol) ^b	-40.6 ± 0.05	-46.5 ± 0.17	-46.7 ± 0.10
U_{GG} (kJ/mol) ^b	-0.33 ± 0.01	-0.13 ± 0.00	-0.14 ± 0.00
U_{HG} (kJ/mol) ^b	-0.61 ± 0.03	-2.3 ± 0.01	-2.4 ± 0.00
P (MPa)	101.5 ± 3.9	150.9 ± 4.7	171.1 ± 2.3

^akJ/mol de mezcla, ^bkJ/mol de agua

La existencia del hidrato fue monitoreada a través del cálculo de las funciones de distribución radial (RDF) [ver Figs. 1 a 3], el desplazamiento cuadrado medio para las moléculas del enrejado (MSD) [ver Fig. 4] y las funciones de autocorrelación de la velocidad (VACF) [ver Fig. 5]. Tanto las RDF, MSD y VACF deben de mostrar un comportamiento similar a los resultados de un sólido cuando el hidrato se conserva durante la simulación. Cuando las funciones se asemejen en su comportamiento al de un líquido se puede concluir que el hidrato ha sido destruido. En el caso de las RDF, para un líquido se observa un primer pico aislado y después se presentan algunos picos que fluctúan alrededor del valor de la unidad. Para un sólido se observan varios picos muy marcados con valles que llegan a tener un valor de cero entre ellos. Las MSD para el caso de líquidos muestran un crecimiento lineal con respecto al tiempo, mientras que las moléculas constituyentes de los sólidos vibran alrededor de sus sitios y no se alejan demasiado de sus posiciones. Este resultado se refleja en la oscilación de las MSD alrededor de un valor medio. Las VACF indican la correlación que existe entre la velocidad en un tiempo inicial arbitrario y su valor en un tiempo posterior t . Para un sólido, la VACF es una función que oscila fuertemente entre valores positivos y negativos. Por el contrario, el movimiento difusivo vigente destruye rápidamente cualquier movimiento oscilatorio en el caso de un líquido y es común que la VACF presente un solo mínimo antes de decaer a cero. En base a lo anterior, las RDF, MSD y VACF demostraron en los casos con un 50% de ocupación que el hidrato desaparece, mientras que para ocupaciones del 95% y 100%, el hidrato se conserva.

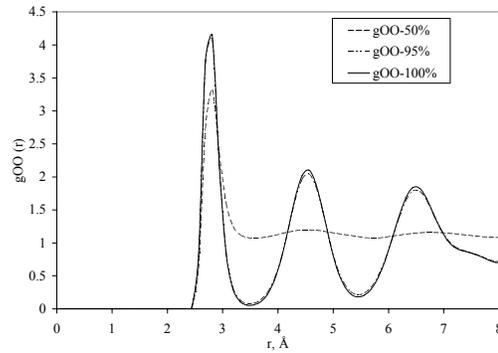


Fig. 1. Funciones de distribución radial $g_{OO}(r)$ del enrejado de hidratos de metano II a temperatura ambiente y diferente grado de ocupación de las cavidades chicas.

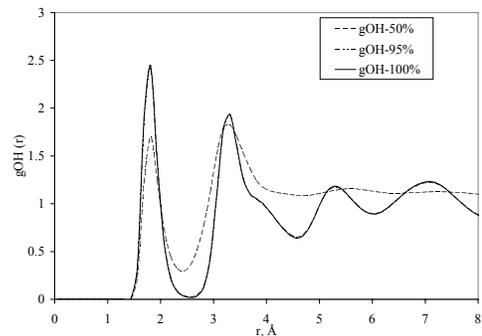


Fig. 2. Funciones de distribución radial $g_{OH}(r)$ del enrejado de hidratos de metano II a temperatura ambiente y diferente grado de ocupación de las cavidades chicas.

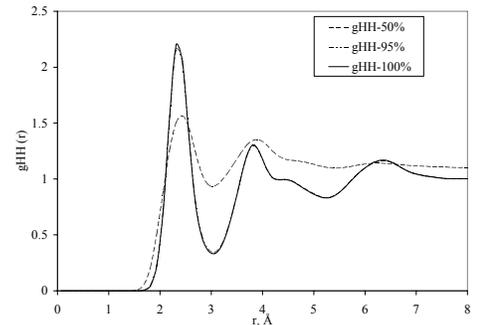


Fig. 3. Funciones de distribución radial $g_{HH}(r)$ del enrejado de hidratos de metano II a temperatura ambiente y diferente grado de ocupación de las cavidades chicas.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos, usando simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NVT, se puede concluir que, a temperatura ambiente, se necesita una ocupación total de las cavidades grandes y ocupaciones mayores al 95% en las cavidades chicas para asegurar la existencia de los hidratos de metano con estructura II.

La simulación molecular permitió analizar condiciones experimentales que aún hoy en día resulta difícil su exacta medición y de igual manera permitió sugerir nuevas condiciones donde realizar experimentación en un futuro. En caso de comprobar experimentalmente los hidratos de metano tipo II aquí simulados, su principal impacto será en aquellas situaciones donde se busca favorecer la formación de hidratos, como es el caso de utilizar a los hidratos como medio de transporte de gas natural a través de grandes distancias (Sun y col., 2003). De esta manera, al contener mayor cantidad de gas un hidrato tipo II que un tipo I se buscaría favorecer las condiciones termodinámicas bajo las cuales estos existen.

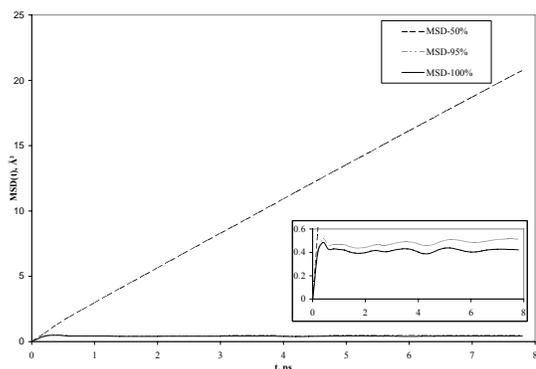


Fig. 4. Desplazamiento cuadrado medio de los átomos de oxígeno del enrejado de hidratos de metano II a temperatura ambiente y diferente grado de ocupación de las cavidades chicas.

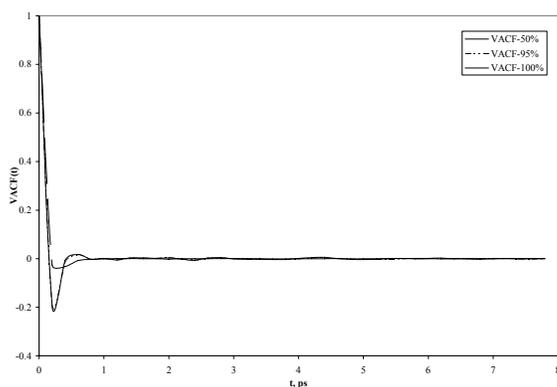


Fig. 5. Función de autocorrelación de velocidad para hidratos de metano II a temperatura ambiente y diferente grado de ocupación de las cavidades chicas.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen el financiamiento de CONACYT (FCB), COSNET y del Instituto Tecnológico de Celaya.

Referencias

- Allen, M. y Tildesley, D. (1987). *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press.
- Bagirov, E. y Lerche, I. (1997). Hydrates represent gas source, drilling hazard. *Oil & Gas Journal December 1*, 99-102
- Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W.F. y Hermans, J. (1981). Interactions models for water in relation to protein hydration. En: *Intermolecular Forces*, (B. Pullman, ed.), Pp. 331-342. Reidel: Dordrecht, The Netherlands.
- Chialvo, A., Houssa, M. y Cummings, P. (2002). Molecular dynamics study of the structure and thermophysical properties of model si clathrate hydrates. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 442-451.
- Chou, I.-M., Sharma, A., Burruss, R.C., Shu, J., Mao, H.K., Hemley, R.J., Goncharov, A.F., Stern, L.A. y Kirby, S.H. (2000). Transformations in methane hydrates. *The Proceedings of the National Academy of Sciences* 97, 13484-13487.
- Kvenvolden, K.A. (1988). Methane hydrate a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?. *Chem. Geo.* 71, 41-51.
- Moon, C., Taylor, P.C. y Rodger, P.M. (2003). Molecular dynamics study of gas hydrate formation. *Journal of the American Chemical Society* 125, 4706-4707.
- Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics* 81, 511-519.
- Sun, Z.-G., Ma, R.-S., Wang, R.-Z., Guo, K.-H. y Fa, S.-S. (2003). Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrates. *Energy & Fuels* 17, 1180-1185.
- Pekka, M. y Lennart, N. (2002). Structure and dynamics of liquid water with different long-range interaction truncation and temperature control methods in molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry* 23, 1211-1219.
- Rodger, P.M. (1990). Stability of gas hydrates. *Journal of Physical Chemistry* 94, 6080-6089.
- Sloan, D. E. Jr. (1998). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. (2a. Ed). Marcel Dekker, New York.
- Tse, J., Klein, M. y McDonald, I. (1983). Molecular dynamics studies of ice Ic and the structure I clathrate hydrate of methane. *Journal of Physical Chemistry* 87, 4198-4203.