ESTUDIO DE LA LÍNEA DE DISOCIACIÓN DEL HIDRATO DE TETRAHIDROFURANO MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR

Jesús Algaba^a, José Manuel Míguez^a, Felipe J. Blas^a

^aLaboratorio de Simulación Molecular y Química Computacional, CIQSO-Centro de Investigación en Química Sostenible and Departamento de Ciencias Integradas, Universidad de Huelva, 21006 Huelva Spain E-mail: jesus.algaba@die.uhu.es

Palabras clave: Hidrato, tetrahidrofurano, simulación molecular, coexistencia directa.

Los clatratos hidratos son compuestos de inclusión no estequiométricos cristalinos formados por una red de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno (huésped) que forman "cajas" en donde moléculas de pequeño y mediano tamaño (huéspedes) pueden ser encapsuladas bajo las condiciones termodinámicas adecuadas [1-15]. Los clatratos hidratos se denominan simplemente hidratos cuando la molécula huésped es agua (H₂O). La estabilidad y/o la velocidad de crecimiento de los hidratos puede ser modificada mediante el uso de aditivos. Aquellos aditivos que son capaces de aumentar la velocidad de formación de los hidratos se denominan promotores cinéticos. Por otro lado, cuando los aditivos aumentan la estabilidad de los hidratos se denominan promotores termodinámicos. Entre los promotores termodinámicos, el tetrahidrofurano (THF), un éter cíclico de cinco miembros, ha sido ampliamente utilizado para aumentar las condiciones de estabilidad de estos compuestos [2]. Cuando el THF se utiliza como aditivo es capaz de aumentar drásticamente la estabilidad de los hidratos reduciendo la presión a la que el hidrato es estable. El THF ocupa las "cajas" grandes $(5^{12}6^4)$ de la estructura del hidrato sII. Las "cajas" pequeñas (5¹²) permanecen vacías y pueden ser ocupadas por otras moléculas huéspedes de pequeño tamaño y peso molecular. Una peculiaridad del THF, como aditivo, es que es capaz de formar por sí mismo un hidrato con estructura sII. El hidrato de THF es estable a temperaturas inferiores a 277 K y en condiciones de presión atmosférica [1-3]. Otra peculiaridad del hidrato de THF, es que este hidrato se forma cuando se mezcla THF en una proporción estequiométrica con agua (17 H₂O : 1 THF) [3]. Esto significa que la concentración de THF en la fase acuosa es la misma que en el hidrato. Aunque el THF ha sido ampliamente utilizado como promotor de hidratos, hay una clara falta de estudios sobre este compuesto desde una perspectiva molecular. Una comprensión molecular del hidrato de THF y de otros hidratos en presencia de THF es crucial para entender cómo este compuesto puede utilizarse eficientemente como aditivo con el fin de mejorar las capacidades de los hidratos para capturar dióxido de carbono (CO₂) [6-11], almacenar hidrógeno (H₂) [14,15], recuperar nitrógeno (N₂) [12,13] o para extraer metano (CH₄) [4,5] de reservorios naturales entre otros.

En este trabajo se ha realizado un detallado estudio de la línea de disociación del hidrato de THF mediante simulación en dinámica molecular y haciendo uso de la técnica de la coexistencia directa. En concreto, la temperatura de disociación del hidrato de THF ha sido obtenida a 100, 250, 500 y 1000 bar. El modelo de H₂O empleado en este trabajo es el ampliamente utilizado modelo TIP4P/Ice [16,17]. Entre los modelos de agua no polarizable, el TIP4P/Ice ha demostrado ser uno de los mejores modelos

existente en la literatura para el estudio de las fases solidas del H₂O. Para el THF dos modelos diferentes han sido utilizados. El primer modelo utilizado se basa en los parámetros del ampliamente conocido campo de fuerzas TraPPE-UA (Transferable Potentials for Phase Equilibria - United Atoms) [18]. El segundo modelo de THF es una versión rígida y plana del modelo original de THF TraPPE-UA, en el que se congelan los grados de libertad de flexión y torsión [19-21]. En una serie de trabajos anteriores se ha demostrado que la versión rígida y plana del modelo TraPPE-UA de THF proporciona resultados de la misma calidad que la versión flexible original [19-21]. Además, la versión rígida es unas diez veces más rápida que la flexible ya que no se tienen en cuenta los grados de libertad internos, se puede utilizar pasos de tiempo de simulación mayores y se requiere tiempos de simulación más cortos. Todo esto hace que el modelo rígido TraPPE-UA de THF sea ideal para el estudio de estos compuestos [19-21]. Los resultados obtenidos en este trabajo están en excelente acuerdo con los resultados experimentales tomados de la literatura [3].

Referencias

- [1] E. D. Sloan and C. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. (CRC Press, New York, 2008).
- [2] R. Larsen, C. A. Knight, and E. D. Sloan, Fluid Phase Equilib. 150, 353 (1998).
- [3] Makino, T. Sugahara, and K. Ohgaki, J. Chem. Eng. Data 50, 2058–2060 (2005).
- [4] S.-Y. Lee and G. D. Holder, *FPT*, **71**, 181–186 (2001).
- [5] C. D. Ruppel and J. D. Kessler, Rev. Geophys. 55, 126-168 (2017).
- [6] Z. Ma, P. Zhang, H. Bao, and S. Deng, Renew. Sust. Energ. Rev. 53, 1273–1302 (2016).
- [7] H. Dashti, L. Z. Yew, and X. Lou, J Nat Gas Sci Eng 23, 195–207 (2015).
- [8] S. F. Cannone, A. Lanzini, and M. Santarelli, *Energies* 14, 387 (2021)
- [9] N. H. Duc, F. Chauvy, and J.-M. Herri, *Energy Convers. Manag.* 48, 1313–1322 (2007).
- [10] W. Choi, J. Mok, J. Lee, Y. Lee, J. Lee, A. K. Sum, and Y. Seo, Appl. Energy 326, 119971 (2022).
- [11] B. R. Lee, C. A. Koh, and A. K. Sum, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 14922–14927 (2014).
- [12] L. Yi, X. Zhou, Y. He, Z. Cai, L. Zhao, W. Zhang, and Y. Shao, J. Phys. Chem. B 123, 9180–9186 (2019).
- [13] A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, E. Chuvilin, V. Istomin, B. Bukhanov, and A. Cheremisin, *Environ. Sci. Technol.* **52**, 4324–4330 (2018).
- [14] H. P. Veluswamy, R. Kumar, and P. Linga, Appl. Energy 122, 112–132 (2014).
- [15] H. Lee, J.-w. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y.-T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, *Nature* 434, 743–746 (2005).
- [16] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, and C. Vega, J. Chem. Phys. 122, 234511 (2005).
- [17] M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo, J. Chem. Phys. 147, 244506 (2017).
- [18] S. J. Keasler, S. M. Charan, C. D. Wick, I. G. Economou, and J. I. Siepmann, J. Phys. Chem. B 116, 11234-11246 (2012).
- [19] J. M. Garrido, J. Algaba, J. M. Míguez, B. Mendiboure, A. I. Moreno-Ventas Bravo, M. M. Piñeiro, and F. J. Blas, J. Chem. Phys. 144, 144702/1–11 (2016).
- [20] J. Algaba, J. M. Garrido, J. M. Míguez, A. Mejía, A. I. M.-V. Bravo, and F. J. Blas, J. Phys. Chem. C 122, 16142–16153 (2018).
- [21] J. Algaba, M. Cartes, A. Mejía, J. M. Míguez, and F. J. Blas, J. Phys. Chem. C 123, 20960–20970 (2019).