

Estudio del proceso de cristalización y disociación del hidrato de metano confinado en condiciones oceánicas empleando Dinámica Molecular.

Ángel M. Fernández Fernández^a, Martín Pérez Rodríguez^a, Germán Pérez Sánchez^b,

María Martín Conde^c, Manuel M. Piñeiro^a

^aCINBIO, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Vigo. ^bCICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro. ^cDepartamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, E.T.S. de Ingenieros industriales, Universidad Politécnica de Madrid.

E-mail: mmpineiro@uvigo.es

Palabras clave: Dinámica Molecular, hidratos de gas, metano, cristalización.

Los hidratos de gas son compuestos de inclusión no estequiométricos formados por agua y gas. En condiciones de presión moderadas y temperaturas en torno a 273 K, el agua cristaliza atrapando las moléculas de gas en el interior de la estructura cristalina [1]. En fondos marinos y bajo el permafrost continental hay grandes depósitos de gas natural, procedentes de la descomposición de materia orgánica, por lo que podría extraerse como fuente de energía [2]. Uno de los inconvenientes es que cristalizan en un ambiente sedimentario, en espacios intergranulares, dificultando su extracción de forma rentable y a gran escala [3]. Por ello, planteamos estudiar el crecimiento y estabilidad del hidrato de metano confinado en un poro plano de sílice en condiciones oceánicas, bajo el enfoque de la Dinámica Molecular.

Construimos un poro de sílice con simetría longitudinal a partir de una celda unidad de cuarzo α saturando los oxígenos terminales con átomos de hidrógeno. Una semilla de hidrato de metano se rodea de moléculas de agua y de metano libres hasta llenar el poro. Para la molécula de metano y la pared de sílice se empleó el campo de fuerzas OPLS-AA [4]. Las moléculas de agua se describen con el conocido TIP4P/Ice [5] y los iones Na^+ y Cl^- como esferas con un solo punto de interacción [6]. Se incluyeron entre 12 y 60 pares de iones cloruro y sodio, para obtener diferentes concentraciones de sal. Se realizaron simulaciones en el colectivo NVT a temperaturas entre 263 y 278 K, empleando el termostato de Nosé-Hoover y el pack software GROMACS 2022.1. Los tiempos de simulación variaron entre 0.5 y 1.5 μs . Los procesos de cristalización y disociación observados se monitorizaron representando la energía y los parámetros de orden F3 [7] y F4 [8] y el ángulo del enlace de hidrógeno.

En este trabajo observamos como la temperatura y la salinidad del agua afectan a la cristalización y crecimiento del hidrato. Durante el proceso, se observó que la estructura del hidrato se reorienta con respecto a su posición inicial, posiblemente debido a la tensión que genera el crecimiento en el interior del poro. Estas tensiones provocan deformaciones en la red cristalina que facilitan la incorporación de iones en el cristal, acentuando los defectos en la estructura. Estas imperfecciones aparecen reflejadas en los parámetros de orden y en los perfiles de densidad. Durante la disociación, el metano se aleja de la superficie hidrofílica de las paredes y se sitúa en el interior del poro, formando una superficie prácticamente esférica y minimizando su tensión superficial. En todos los casos, se obtiene una capa de agua adsorbida a la superficie del poro con la que establece puentes de hidrógeno.

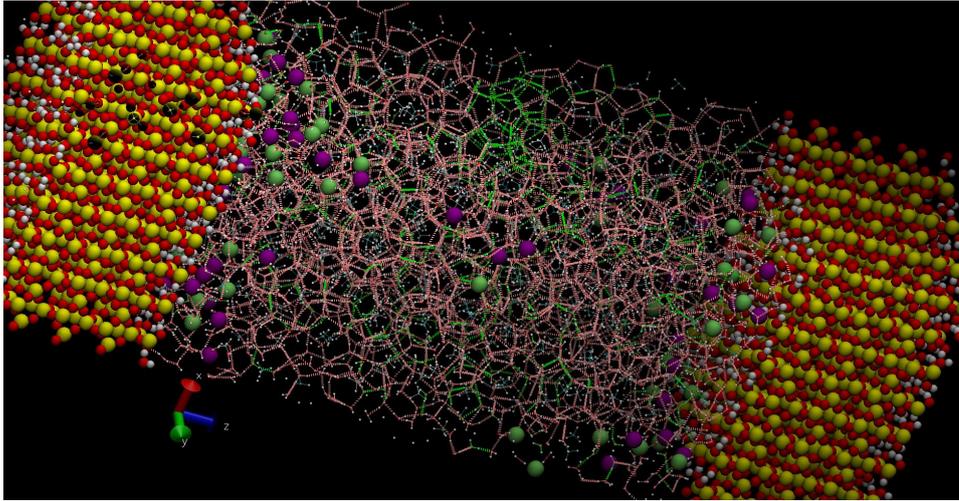


Figura 1: Cristalización del sistema. En rojo, las moléculas de agua y los enlaces de hidrógeno, en verde las moléculas de metano y en verde y morado los iones cloruro y sodio, respectivamente. En amarillo y rojo, los átomos que forman la pared de sílice.

Agradecimientos: Centro de Supercomputación de Galicia, CESGA. Ministerio de Ciencia e Innovación [Grant No. PID2021-125081NB-I00] cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, FEDER.

Referencias

- [1] E. D. Sloan and C. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, CRC Press 77, (2008).
- [2] A. K. Sum, C. A. Koh and E. D. Sloan, Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice, Ind. Eng. Chem. Res., 48, pp. 7457–7465 (2009)
- [3] M. D. Max, Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Springer (2011)
- [4] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson, Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc. 106, pp. 6638–6646 (1984)
- [5] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García-Fernández and C. Vega A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice, J. Chem. Phys., 122, pp. 234511 (2005)
- [6] A.L. Benavides, J.L. Aragonés y C. Vega Consensus on the solubility of NaCl in water from computer simulations using the chemical potential route, J. Chem. Phys., 144, 124504 (2016)
- [7] L.A. Baez and P. Clancy, Computer Simulation of the Crystal Growth and Dissolution of Natural Gas Hydrates, Ann. N. Y. Acad. Sci., 715, pp. 177–186 (1994)
- [8] P. M. Rodger, T. R. Forester and W. Smith, Simulations of the methane hydrate / methane gas interface near hydrate forming conditions, Fluid Ph. Equilibria, 116, pp. 326–332 (1996)