

Simulación molecular de isotermas de adsorción para hidratos simples de metano y dióxido de carbono

F. Castillo-Borja y U.I. Bravo-Sánchez

*Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química,
Av. López Mateos 1801 Ote, Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, Ags, México,
e-mail: floriannecb@gmail.com*

Received 20 February 2015; accepted 20 November 2015

En este trabajo se calcula el número de hidratación y la fracción de ocupación de los gases metano y dióxido de carbono en las cavidades de los hidratos simples tipo I. Los cálculos se obtuvieron utilizando simulaciones Monte Carlo. Los resultados se comparan con datos experimentales y los obtenidos aplicando la teoría de van der Waals y Platteeuw, la cual combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción. Los números de hidratación calculados con ambas metodologías están dentro del rango de los valores experimentales para los dos hidratos. Para el hidrato de metano los resultados de las simulaciones Monte Carlo concuerdan en la tendencia observada con los calculados con la teoría de van der Waals y Platteeuw. En el caso del hidrato de dióxido de carbono la ocupación del gas en las cavidades del hidrato alcanza dos valores límite a diferentes presiones lo cual se puede deber a que se llenan primero las cavidades grandes y luego las cavidades más pequeñas al aumentar la presión.

Descriptores: Monte Carlo gran canónico; clatratos; metano; dióxido de carbono.

In this work the hydration number and fractional cage occupancy of simple methane and carbon dioxide clathrate hydrates are calculated by Monte Carlo simulations. The results are compared with experimental data and those obtained by applying the theory of van der Waals and Platteeuw, which combined statistical thermodynamics with the classical theory of adsorption. The hydration numbers estimated from both methodologies are within the range of experimental values for the two hydrates. The fractional cage occupancy obtained by Monte Carlo simulations for methane hydrate agrees on the trend with those calculated using the theory of van der Waals and Platteeuw. In the case of carbon dioxide hydrate, the occupation of cavities reaches two plateaus in pressure that may be due to that large cages are occupied first and then, when the pressure increases the small cages begin to be occupied.

Keywords: Grand canonical Monte Carlo; clathrate hydrates; methane; carbon dioxide

PACS: 87.55.kh; 82.75.-z, 68.43.-h

1. Introducción

Los hidratos de gas o clatratos son compuestos de inclusión con una estructura cristalina generada por la unión de moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno. Las moléculas de agua forman varias cavidades que pueden alojar compuestos gaseosos o incluso líquidos con un tamaño molecular lo suficientemente pequeño para dar estabilidad al hidrato. La formación de los hidratos de gas ocurre a condiciones de baja temperatura, cercanas al punto de congelación del agua y presiones elevadas en el rango de hasta los 100 MPa [1]. Entre los principales gases formadores de hidratos se encuentran los componentes del gas natural como metano, etano, propano, isobutano y otros como el dióxido de carbono y ácido sulfhídrico.

Los tres tipos de hidratos de gas más estudiados son conocidos como I, II y H. Los hidratos I y II son los que ocurren con mayor frecuencia en la naturaleza o la industria pues contienen moléculas con tamaños similares que pueden ocupar sus cavidades dando estabilidad al hidrato. Al contrario, los hidratos tipo H tienen cavidades con diferentes tamaños que requieren para su estabilización de una mezcla de moléculas, con gran diferencia de tamaño entre sí [2]. Las principales diferencias entre los tres tipos de hidratos son el tipo y número de cavidades que contienen. Una celda unitaria del tipo I es

cúbica con una longitud de 12.03 Å y tiene dos cavidades chicas y 6 grandes, con radios promedio de 3.908 Å y 4.326 Å, respectivamente. La celda unitaria del hidrato tipo II es cúbica con una longitud de 17.1 Å con 16 cavidades chicas y 8 grandes de radios promedio de 3.902 Å y 4.683 Å respectivamente [1].

La presencia de hidratos ocurre de manera natural en las regiones del permafrost y en el fondo de los océanos, en donde existe materia orgánica en descomposición, agua y condiciones de presión y temperatura adecuadas para su formación. La estructura cristalina de los hidratos permite almacenar grandes cantidades de gas, por ejemplo a condiciones estándar 1 m³ de hidrato puede almacenar hasta 180 m³ de gas [3]. Existen varios depósitos de hidratos en diferentes partes del mundo que alojan grandes cantidades de metano, representando una fuente de energía alterna a las convencionales. Además, se ha encontrado que en estos depósitos bajo ciertas condiciones de temperatura y presión puede ocurrir una reacción de desplazamiento en la cual las moléculas de CH₄ son liberadas y el CO₂ queda confinado en la estructura del hidrato [3]. Este confinamiento del CO₂ puede ayudar a mitigar el efecto invernadero que causa este gas si se libera a la atmósfera.

Los hidratos también pueden presentarse en las líneas de flujo de gas durante los procesos de extracción de gas na-

tural y en otros procesos industriales en donde existan las condiciones de temperatura y presión que favorezcan su formación [4,5]. En estos casos se desea evitar la formación de hidratos pues ocasionan el taponamiento de las tuberías, afectando la producción de gas y aceite, representando también un problema de seguridad durante los procesos.

Por otro lado, existen situaciones en donde se desea favorecer la formación del hidrato, como por ejemplo para la separación de contaminantes de una corriente gaseosa [6] o incluso para facilitar la desalinización de agua [7]. La separación de compuestos por medio de la formación de hidratos es posible debido a que las cavidades del hidrato atrapan selectivamente a ciertos gases del tamaño adecuado para dar estabilidad al hidrato. Bajo este último criterio, existen diversos estudios en donde se ha buscado favorecer la formación de hidratos para separar compuestos como CO_2 [6,8], H_2S [9] o el H_2 [10] de efluentes gaseosos, con la finalidad de reducir contaminantes o bien para aprovechar estos compuestos en algún otro proceso de manera ya purificada. Una vez formado el hidrato, se descompone con un cambio de presión/temperatura, liberando el gas que se ha eliminado de la mezcla. El proceso de separación en este caso resulta adecuado, puesto que no se requiere el uso de solventes que después se tendrán que eliminar con otro proceso.

Bajo el enfoque de promover la formación de hidratos como medio de separación, resulta adecuado disponer de técnicas que permitan determinar la cantidad de gas contenido en los hidratos. De esta forma es posible conocer que tan efectivos son los hidratos como medio de separación. La fracción de ocupación de gas en el hidrato se puede determinar de manera experimental por medio de técnicas de espectroscopía Raman [11-14], resonancia magnética nuclear [15,16], difracción de neutrones [17,18] y difracción de rayos X [19,20]. Sin embargo también se puede obtener por medio de cálculos usando modelos que describan al hidrato. Existe una teoría bien fundamentada, usada desde hace varios años para modelar desde el punto de vista termodinámico la fase hidrato, la teoría de van der Waals y Platteuw [21]. Esta teoría se basa en considerar la formación del hidrato como un fenómeno similar a la adsorción. Sin embargo, la teoría considera varias idealidades, entre ellas, supone que las cavidades de los hidratos solo pueden alojar una molécula de gas. Se ha demostrado que la teoría falla en predecir el comportamiento de los hidratos para gases pequeños que pueden tener múltiples ocupaciones en las cavidades más grandes del hidrato. Por otra parte, las técnicas de simulación molecular, Monte Carlo y Dinámica Molecular, permiten calcular la formación y disociación del hidrato así como sus propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte a nivel molecular, sin el uso de la teoría de van der Waals y Platteuw, sobreponiendo las idealidades que esta supone.

Las simulaciones de Dinámica molecular han permitido estudiar el fenómeno de formación y disociación de hidratos [22-24], nucleación de hidratos [25], espectros vibracionales del hidrato [26] y estabilidad del hidrato [27]. Los estudios de Monte Carlo se han aplicado principalmente para

calcular la cantidad de gas contenido en el hidrato [28-30]; el equilibrio liquido-hidrato-vapor [31,32] y la validez de algunas de las idealidades de la teoría de van der Waals y Platteuw [28,32].

El principal objetivo de este trabajo es calcular las isotermas de adsorción de CH_4 y CO_2 en hidratos simples tipo I a 273.15 K, abarcando rangos de presión de 0.1 a 200 MPa. La cantidad de gas adsorbido es comparada con cálculos usando la teoría de van der Waals y Platteuw y con datos experimentales.

2. Teoría y Métodos

2.1. Detalles de las simulaciones GCMC

Las técnicas Monte Carlo permiten muestrear diferentes configuraciones termodinámicas de un sistema a partir de la generación de números aleatorios y criterios de aceptación de estas nuevas configuraciones basados en principios de mecánica estadística. Los criterios de aceptación se establecen de acuerdo al colectivo que se está simulando. La aplicación de cada colectivo será función de las propiedades de interés. La simulación del llenado de gas de un hidrato vacío, es semejante al proceso de adsorción de un gas sobre un material microporoso como las zeolitas, materiales con una estructura fija. En este trabajo se utiliza el colectivo gran canónico GCMC, en donde se mantiene fijo el potencial químico, volumen y temperatura del sistema, para calcular las isotermas de adsorción de CH_4 y CO_2 en hidratos simples tipo I. Estas simulaciones proveen información acerca de la cantidad de gas adsorbido y la distribución espacial de las moléculas dentro del hidrato [2].

La estructura del hidrato tipo I se ha determinado experimentalmente por medio de estudios cristalográficos [33] y se considerará en este trabajo que las moléculas de agua se encuentran cercanas a sus sitios, permitiéndoles movimientos de traslación y rotación, por lo cual se considera que la estructura del hidrato es flexible. La estructura inicial del hidrato satisface las reglas de Bernal-Fowler, en donde cada molécula de agua forma máximo dos puentes de hidrógeno con las moléculas de agua vecinas. La celda de simulación consistió en un arreglo de $2 \times 2 \times 2$ celdas unitarias de hidrato tipo I, en total son 360 moléculas de agua que forman 16 cavidades chicas y 48 cavidades grandes. Las moléculas de gas para el caso del CO_2 tienen permitido movimientos de traslación y rotación y sólo de traslación para el caso del CH_4 . El gas se puede insertar en cualquier punto de la celda de simulación.

Cada simulación consistió de alrededor de 6×10^6 ciclos para alcanzar el equilibrio en las propiedades termodinámicas y de 4×10^6 ciclos de producción para muestrear las propiedades y obtener los promedios finales. En un ciclo se intentaron realizar aleatoriamente los movimientos de inserción de las moléculas de gas, movimientos traslacionales y rotacionales de los centros de masa de las moléculas de gas y agua. Las probabilidades con que se elige cada movimiento fue-

ron de 0.7, 0.15 y 0.15, respectivamente. Estas probabilidades se fueron ajustando manualmente para asegurar que hubiera un gran número de inserciones exitosas. Las desviaciones estándar de los promedios se determinaron por la técnica estándar de promedios de bloques. Las simulaciones se realizaron usando el código de simulación MCCCSTowhee [34].

Se inició el cálculo de las isothermas con el potencial químico correspondiente a la presión más grande, la cual corresponde a la mayor ocupación del hidrato, de tal manera que la configuración final obtenida para un potencial químico dado fue el comienzo de la siguiente simulación. El potencial químico del gas se obtuvo usando la ecuación de estado de Peng-Robinson a las condiciones de presión y temperatura analizadas.

Para modelar las moléculas de agua se usó el potencial SPC-E [35]. Este modelo rígido representa al agua con tres sitios, un ángulo de 109.47° y longitudes de enlace de 1 Å. Las interacciones de van der Waals se representan con una función potencial de Lennard-Jones en el sitio del oxígeno y las interacciones electrostáticas se representan con un potencial de Coulomb, con cargas ubicadas en el oxígeno e hidrógenos. Este modelo ha sido usado en varios estudios para reproducir adecuadamente algunas propiedades de diferentes hidratos [23,36-38].

Las moléculas de CH_4 se modelaron usando la función potencial de átomos unidos de TraPPE-UA [39], es decir un solo sitio van der Waals sin carga electrostática, considerando a la molécula no polar.

El CO_2 se modela usando el campo de fuerzas EPM [40]. Este modelo representa al CO_2 con 3 sitios Lennard-Jones con carga electrostática. Se considera la molécula lineal con una longitud C-O de 1.161 Å. Las interacciones $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ y $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ se calcularon con las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot.

Para todas las moléculas se usó un campo de fuerzas intermolecular dado por:

$$u(r_{ij}) = \sum_i \sum_j \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

donde i, j son los sitios de interacción, ϵ_0 es la constante dieléctrica, ϵ y σ son los parámetros Lennard-Jones, q es la carga electrostática del sitio y r es la distancia entre los sitios. Las interacciones de largo alcance se truncaron a un radio de corte igual a la mitad de la caja de la simulación y se usaron correcciones estándar para la energía y presión. Se aplicaron condiciones de frontera periódicas y sumas de Ewald para las interacciones electrostáticas de largo alcance. Los parámetros de los potenciales intermoleculares empleados en el trabajo se indican en la Tabla I.

2.2. Modelo de van der Waals y Platteuw

La teoría de van der Waals y Platteuw [21] resulta útil principalmente para calcular las condiciones de presión y/o temperatura donde ocurre el equilibrio líquido-hidrato-vapor (L-H-V). Para determinar el equilibrio se igualan los potenciales químicos del agua en las fases presentes. Generalmente, para las fases líquido y vapor se usa una ecuación de estado y para la fase hidrato es precisamente donde se utiliza la aproximación de van der Waals y Platteuw (vdWP):

$$\mu_W^H = \mu_W^0 + RT \sum_i \vartheta_i \ln \left(1 - \sum_j \theta_{ji} \right) \quad (2)$$

donde μ_W^H y μ_W^0 son el potencial químico del agua en la fase hidrato y en un hidrato vacío hipotético que se usa como referencia, ϑ_i es el número de cavidades del tipo i por molécula de agua en una celda unitaria, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y θ_{ji} es la fracción de ocupación de cavidades del tipo i por moléculas del tipo j . Para hidratos simples, es decir formados con un solo tipo de gas, la fracción de ocupación de las cavidades chicas y grandes es:

$$\theta_i = \frac{C_i f}{1 + C_i f} \quad (3)$$

donde C_i es la constante de Langmuir de la adsorción del gas en la cavidad del tipo i y f es la fugacidad del gas, calculada con la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson. La constante de Langmuir depende de la temperatura, de la especie adsorbida y del tipo de cavidad. Esta constante mide la atracción de una cavidad por una molécula de gas. Para un valor de fugacidad dado, el compuesto con mayor atracción hacia la cavidad será aquel con el mayor valor de la constante de Langmuir. La aproximación más utilizada para calcular las constantes de Langmuir es la teoría de Lennard-Jones-Devonshire la cual promedia un potencial intermolecular, $w(r)$, entre las moléculas del gas y las z moléculas de agua que forman la cavidad, considerada esféricamente simétrica:

$$C = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp \left(\frac{-w(r)}{kT} \right) r^2 dr \quad (4)$$

TABLE I. Parámetros de los potenciales intermoleculares.

Parámetro	Especie	Valor
ϵ_0/k (K)	H_2O	78.21
σ_0 (Å)	H_2O	3.166
q_0 (e)	H_2O	-0.8476
q_H (e)	H_2O	0.4238
ϵ/k (K)	CH_4	148
σ (Å)	CH_4	3.73
ϵ_0/k (K)	CO_2	82.997
σ_0 (Å)	CO_2	3.064
ϵ_c/k (K)	CO_2	28.999
σ_c (Å)	CO_2	2.785
q_0 (e)	CO_2	-0.33225
q_C (e)	CO_2	0.6645

TABLE II. Parámetros del potencial de Kihara.

Especie	$a(\text{\AA})$	$\sigma(\text{\AA})$	$\varepsilon/k(\text{K})$
CH ₄	0.3834	3.14393	155.593
CO ₂	0.6805	2.97638	175.405

donde r es la distancia intermolecular, k es la constante de Boltzmann y R es el radio promedio de la cavidad. El potencial intermolecular más usado para el cálculo de la Ec. (4) es el potencial de Kihara con parámetros a , ε y σ , indicados en la Tabla II [1]:

Otro parámetro que indica la cantidad de gas adsorbido en el hidrato es el número de hidratación, número de moléculas de agua por moléculas de gas. Para hidratos simples, está dado por:

$$n = \frac{23}{3\theta_L + \theta_S} \quad (5)$$

Cuando todas las cavidades del hidrato están ocupadas por una molécula de gas el hidrato tipo I tiene un número de hidratación de 5.75. La mayoría de los hidratos simples tienen mayor cantidad de agua que la composición ideal. Además, las cavidades pequeñas son las que tienen mayor fluctuación en su ocupación (30-90 %), dependiendo del tamaño del gas [1].

3. Resultados y discusión

3.1. Ocupación de las cavidades del hidrato de metano

Las simulaciones GCMC permitieron calcular el número de moléculas de gas que ocupan las cavidades del hidrato en función de la presión. En la Fig. 1 se muestran los porcentajes de ocupación para el hidrato de metano obtenidos con las simulaciones GCMC y son comparados con los obtenidos con la teoría de vdWP. La isoterma alcanza un valor límite cercano al 100 % indicando que la mayoría de las cavidades del hidrato se encuentran ocupadas.

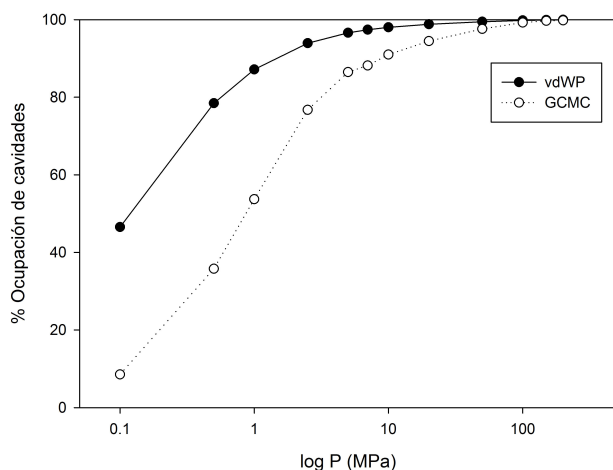


FIGURA 1. Isoterma de adsorción de hidratos de metano a 273.15 K.

La presión de equilibrio Líquido-Hidrato-Vapor (LHV) a 273.15 K es de 2.69 MPa [1]. De acuerdo a los resultados mostrados en la Fig. 1 la mayor parte de las simulaciones se hicieron muy por encima de la presión de equilibrio. Se observa que el punto de inflexión para la curva de la teoría vdWP coincide cercano a la presión de equilibrio y si se incrementa la presión por encima de ese valor, se aumenta la cantidad de gas adsorbido, pero en un porcentaje muy pequeño, mientras que los resultados de las simulaciones GCMC requieren de un incremento mucho mayor en la presión para aumentar el contenido de gas en las cavidades. Algunas de las razones por la que se encuentra diferencia entre los resultados puede ser que los parámetros usados en la teoría de vdWP han sido optimizados para predecir el equilibrio LHV y se considera al hidrato como un sólido ideal sin distorsiones e interacciones de las moléculas de gas sólo con las moléculas de agua que las rodean, despreciando las interacciones con otras moléculas de gas que ocupan las cavidades. Por otra parte los modelos usados en las simulaciones GCMC no se han optimizado sus parámetros para predecir propiedades de sistemas con hidratos.

En la Tabla III se indican números de hidratación experimentales para hidratos de CH₄ a temperaturas cercanas a 273.15 K y las técnicas de análisis empleadas para su determinación. Sum *et al.* [11], usando espectroscopía Raman, encontraron la relación de áreas de los picos del CH₄ en las cavidades grandes y chicas, obteniendo así θ_L/θ_S . Esta relación y la Eq. (2) de la teoría de vdWP permitió encontrar una ocupación del 97.1 % en las cavidades grandes y del 92 % en las cavidades chicas. Con estas ocupaciones se calculó un número de hidratación $n = 6$. El estudio de Sum *et al.* [11] se hizo a la presión de equilibrio, aunque no se reporta el valor de la presión. Uchida *et al.* [12] reportan un estudio Raman de hidratos de CH₄, obteniendo una ocupación del 97 % para las cavidades grandes y 78 % para las cavidades chicas, con un número de hidratación de 6.2, estos valores permanecieron casi constantes en el rango de temperaturas (273.6-278.4 K) y presiones (2.99-7.06 MPa) estudiadas. En estos dos estudios el número de hidratación depende del valor del potencial químico del agua empleado en la Eq. (2).

Existe una gran diferencia entre los valores reportados para las mismas condiciones de temperatura entre las diferentes técnicas de análisis indicadas en la Tabla III. La discrepancia en los números de hidratación se debe en gran medida a las diferencias que existen entre los principios de cada técnica de

TABLE III. Números de hidratación para hidratos de CH₄.

T (K)	P (MPa)	Técnica	n
273.15	0.1	Calorimetría ^[41]	6
273.65	0.1	Calorimetría ^[42]	6.38
273.6	2.99	Raman ^[12]	6.22±0.08
273.6	5.04	Raman ^[12]	6.28±0.29
273.65		Raman ^[11]	6.0±0.02

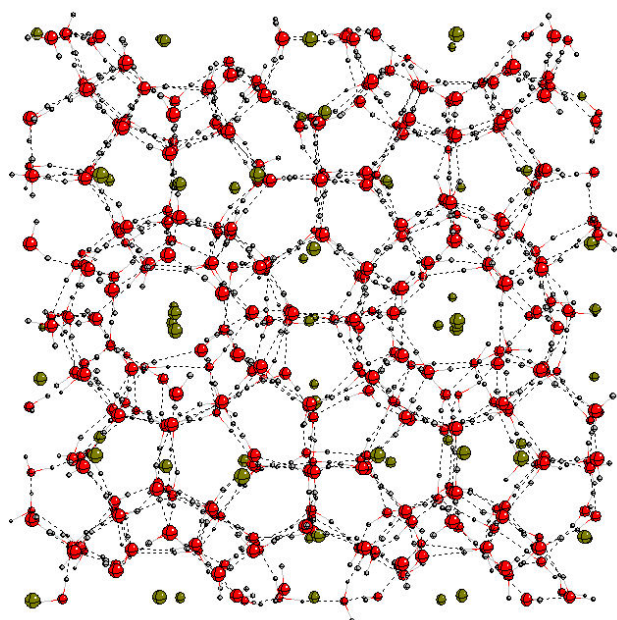


FIGURA 2. Hidrato de metano.

análisis y las suposiciones que se incluyen en cada técnica; la ruta de síntesis y las condiciones bajo las cuales se sintetizó el hidrato que se analizó. Por otra parte es de gran dificultad obtener cristales de hidrato con un tamaño y calidad adecuada para algunas de las técnicas de análisis y su manejo a condiciones cercanas al equilibrio.

Los números de hidratación del hidrato de metano obtenidos en este trabajo con simulaciones GCMC están en el intervalo de 5.76-6.65 a 273.15 K para presiones superiores a la presión de equilibrio (200-5 MPa), respectivamente. Sin embargo, para verificar si el número de hidratación obtenido con simulaciones GCMC concuerda con los valores experimentales se realizó una simulación GCMC a una de las condiciones reportadas en la Tabla III. Este cálculo GCMC evita el uso de los parámetros para el potencial químico del agua, μ_W^H y μ_W^0 , de la teoría de vdWP. Para 273.6 K y 5.04 MPa se obtuvo un número de hidratación de 5.96 con la teoría de vdWP y de 6.66 con la simulación GCMC. Estos valores están dentro del rango de incertidumbre del valor experimental.

En la Fig. 2 se muestra una imagen de la celda de simulación construida a partir de las 8 celdas unitarias de hidrato de metano con estructura I. Las moléculas de agua se muestran en color rojo (oxígenos) y gris (hidrógenos). Las moléculas de metano se muestran en esferas de color verde. Para obtener la imagen se utilizó el visualizador molecular MOLDRAW [43].

3.2. Ocupación de las cavidades del hidrato de dióxido de carbono

La determinación del grado de ocupación de las cavidades del hidrato CO_2 ha sido objeto de varios estudios, pues dependiendo del método de preparación de la muestra se han encontrado resultados muy diferentes. En general, los expe-

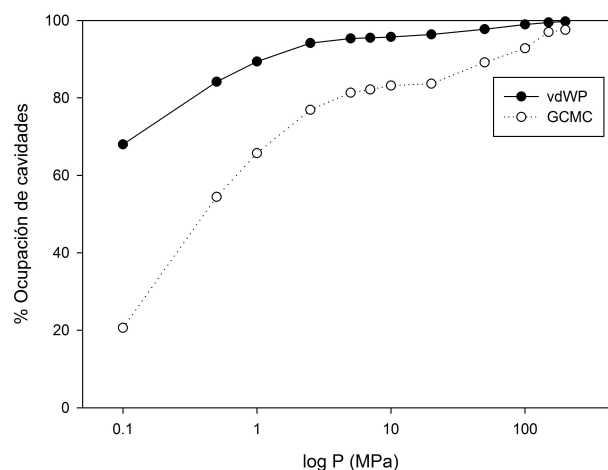


FIGURA 3. Isoterma de adsorción de hidratos de dióxido de carbono a 273.15 K.

perimentos concluyen que la cavidad grande esta casi llena, mientras que la cavidad pequeña es la que varía más en su ocupación, incluso en algunos casos no se detectó ocupación en esta cavidad [11].

En la Fig. 3 se muestran los resultados de las simulaciones GCMC y con la teoría de vdWP. A 273.15 K la presión de equilibrio LHV es de 1.2 MPa [1]. Los cálculos se hicieron por encima y debajo de esta presión, obteniendo una mayor ocupación del gas con la teoría de vdWP, con respecto a las simulaciones GCMC. Se observa en la Fig. 3 que para las simulaciones GCMC la cantidad de gas almacenada ha alcanzado un valor límite del 80 % pero después de un aumento en la presión se logra alcanzar una ocupación cercana al 100 %, esta misma tendencia se observa, en menor medida, en los resultados con la teoría de vdWP. Este comportamiento puede indicar que las cavidades que se llenan primero son las cavidades grandes y posteriormente las cavidades chicas, las cuales tienen un diámetro más pequeño para el tamaño del CO_2 .

En la Tabla IV se muestran los números de hidratación del CO_2 a temperaturas cercanas a 273.15 K. Existe una gran diferencia entre los valores reportados para condiciones de temperatura similares entre las diferentes técnicas indicadas en la Tabla IV por las razones explicadas anteriormente en el caso del hidrato de metano.

TABLE IV. Números de hidratación para hidratos de CO_2 .

T (K)	P (MPa)	Técnica	<i>n</i>
268	0.99	NMR ^[16]	7
268.8	4.56	Raman ^[14]	7.68
273.65	0.1	Calorimetría ^[42]	7.23
276	3.8	Rayos X ^[19]	6.20±0.15
276.2	3.93	Raman ^[14]	7.24
278	6.2	Difracción de neutrones ^[18]	6.4±0.3

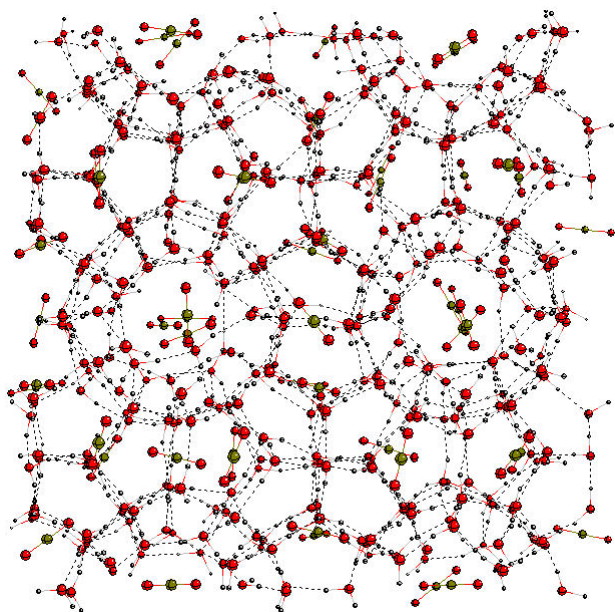


FIGURA 4. Hidrato de dióxido de carbono.

Henning *et al.* [18] estudiaron la formación de hidratos de CO_2 usando difracción de neutrones y encontraron que a 278 K y una presión de 6.2 MPa, el número de hidratación es de 6.4, con más del 95 % de ocupación en las cavidades grandes y un 60-80 % de ocupación de las cavidades chicas. Udachin *et al.* [20], usan difracción de rayos X a 276 K y 3.8 MPa, encontrando un 100 % de ocupación para la cavidad grande y 71 % para la cavidad chica, con un número de hidratación de 6.20. Ripmeester y Ratcliffe [16] usando NMR reportan un número de hidratación de 7 a 268 K, mientras que Uchida *et al.* [14] determinan un número de hidratación de 7.68 a 268.8 K y 4.56 MPa. La mayoría de los estudios anteriores se realizaron a presiones por encima de la presión de equilibrio LHV, para asegurar que el hidrato no se descompusiera durante el análisis, por lo cual a mayor presión mayor ocupación de las cavidades.

En este trabajo los números de hidratación obtenidos con simulaciones GCMC para las presiones superiores al equilibrio (200-2.5 MPa) a 273.15 K fueron de 5.89-7.48, respectivamente. Se realizó una simulación GCMC a 276.2 K y 3.93 MPa para la cual se ha reportado el valor experimental del número de hidratación. El valor obtenido para el número de hidratación fue de 6.05 para la teoría de vdWP y de 7.40 para la simulación GCMC.

En la Fig. 4 se ilustra la celda de simulación para el hidrato de dióxido de carbono con el software MOLDRW [41]. Se muestran las moléculas de agua en rojo (oxígenos) y gris (hidrógenos), así como el dióxido de carbono en verde (carbono) y rojo (oxígenos). Las líneas punteadas muestran los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua.

4. Conclusiones

La medición de la estequiometría de los hidratos sigue siendo un área de oportunidad pues representa un reto poder me-

dir con precisión el número de hidratación para los hidratos. Los principales problemas que ocurren en la medición son la oclusión de agua en la estructura del hidrato y agua en exceso, de tal manera que la cantidad de gas almacenado depende de la composición del gas, técnica de formación/disociación del hidrato, temperatura y presión.

Existen pocos datos experimentales de las fracciones de ocupación de las cavidades del hidrato. Estos datos se pueden obtener por técnicas Raman, NMR y difracción de rayos X y de neutrones. Sin embargo es difícil obtener datos experimentales precisos debido a que se requiere un análisis *in situ* a las condiciones de presión en donde se forman los hidratos. Por otra parte, las fracciones de ocupación calculadas con la teoría de vdWP dependen principalmente del cálculo de las constantes de Langmuir y de los parámetros del hidrato hipotético. Los resultados con esta teoría dependen de la correcta descripción de las interacciones gas-agua en las cavidades del hidrato, los parámetros del potencial intermolecular que representen estas interacciones, una adecuada representación de las cavidades que considere su asimetría, considerar las interacciones de las moléculas de agua más allá de la primera capa que rodea a las moléculas de gas en las cavidades, la evaluación de la integral en la constante de Langmuir y el cálculo de los parámetros del hidrato vacío.

Por otra parte, las simulaciones GCMC en este trabajo consideran flexibilidad en el hidrato, es decir las cavidades se pueden distorsionar por la ocupación del gas y se consideraron las interacciones del gas con las moléculas de agua más allá de la primera capa que forma la cavidad. Los resultados obtenidos con las simulaciones GCMC y con la teoría de vdWP muestran un aumento en la ocupación de las cavidades al incrementar la presión para los hidratos de metano y dióxido de carbono. Los números de hidratación calculados en este trabajo están dentro de los valores experimentales reportados. Los resultados se obtuvieron usando un potencial de interacción intermolecular de solo tres sitios, el SPC-E, el cual se podría cambiar por un potencial que reproduzca mejor las propiedades del agua en condiciones cercanas al punto de congelación. Sin embargo, esto ocasionaría que las simulaciones ocupen mayor cantidad de tiempo de cómputo, pues generalmente los potenciales que tienen mejor capacidad de predicción de las propiedades del agua, incluyen mayor cantidad de sitios o son polarizables.

Se observó un comportamiento diferente en la isoterma de adsorción del hidrato de dióxido de carbono con respecto al hidrato de metano, lo cual podría deberse a que las cavidades no se ocupan de manera indistinta como lo sugiere la teoría de vdWP. Este comportamiento fue más evidente en los resultados de las simulaciones GCMC. Se podría comprobar si hay un llenado selectivo de las cavidades grandes para este hidrato por medio de un estudio de formación de hidratos usando Dinámica Molecular. Sin embargo, para ello se necesitarían usar simulaciones por tiempos muy largos para lograr reproducir el crecimiento del hidrato.

1. E.D. Sloan and C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3a ed. (CRC Press, Boca Ratón, Fl, 2007), pp. 87, 366, 387, 276, 286.
2. M. Lasich *et al.*, *Fluid Phase Equilibria* **369** (2014) 47.
3. C. Giraldo, B. Maini, R. Bishnoi, and M. Clarke, *Energy & Fuels* **27** (2013) 1204.
4. A.K. Sum, C.A. Koh, and E. Dendy Sloan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 7457.
5. J. L. Creek, *Energy & Fuels* **26** (2012) 4112.
6. C.G. Xu, Z.Y. Chen, J. Cai, and X.S. Li, *Energy & Fuels* **28** (2014) 1242.
7. J.H. Cha and Y. Seo, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **1** (2013) 1218
8. C.G. Xu *et al.*, *Energy & Fuels* **26** (2012) 6442.
9. Y. Kamata *et al.*, *Energy & Fuels* **19** (2005) 1717.
10. T.A. Strobel, C.A. Koh, and E.D. Sloan, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 1885.
11. A.K. Sum, R.C. Burruss and E. Dendy Sloan, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7371.
12. T. Uchida *et al.*, *AIChE J.* **45** (1999) 2641.
13. T. Uchida *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 12426.
14. T. Uchida *et al.*, *Energy Convers. Mgmt.* **36** (1995) 547.
15. J. A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 337.
16. J. A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, *Energy & Fuels* **12** (1998) 197.
17. T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **60** (1999) 1527.
18. R.W. Henning, A.J. Schultz, V. Thieu, and Y. Halpern, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 5066.
19. K.A. Udachin, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4200.
20. S. Circone *et al.*, *J. Phys. Chem B* **107** (2003) 5529.
21. J.H. Van der Waals, and J.C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.* **2** (1959) 1.
22. C. Moon, P.C. Taylor, and P. M. Rodger, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 4706.
23. N.J. English and J.S. Tse, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 6226.
24. M. Uddin, D. Coombe, *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 1971.
25. S. Sarupria and P.G. Debenedetti, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2942.
26. J.A. Greathouse, R.T. Cygan, B.A. Simmons, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6428.
27. M. Nohra, T.K. Woo, S. Alavi, J.A. Ripmeester, *J. Chem. Thermodynamics* **44** (2012) 5.
28. V.V. Sizov and E.M. Piotrovskaya, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 2886.
29. N.I. Papadimitriou, I.N. Tsimpanogiannis, A. Th. Papaioannou, and A. K. Stubos, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 10294.
30. N.I. Papadimitriou, I.N. Tsimpanogiannis, A. Th. Papaioannou, and A. K. Stubos, *Mol. Simulat.* **34** (2008) 1311.
31. L. Jensen *et al.* *J Phys. Chem. B* **114** (2010) 5775.
32. S. Ravipati and S.N. Punnathanam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 9419.
33. R.K. McMullan and G.A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 2725.
34. MCCCS Towhee. <http://Towhee.sourceforge.net>
35. H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, and T.P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6269.
36. S.A. Bagherzadeh, P. Englezos, S. Alavi, J.A. Ripmeester, *J. Chem. Thermodynamics* **44** (2012) 13.
37. J. Wang, H. Lu and J.A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14132.
38. S. Alavi and J.A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 144703.
39. M.G. Martin and J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2569.
40. J.G. Harris and K.H. Yung, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 12021.
41. Y.P. Handa, *J. Chem. Thermodynamics* **18** (1986) 915.
42. S.-P. Kang and H. Lee, *J. Chem. Thermodynamics* **33** (2001) 513.
43. P. Ugliengo. "MOLDRAW: A program to display and manipulate molecular and crystal structures". Torino (2006). <http://www.moldraw.unito.it>