

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Departament d'Enginyeria Química

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE
MODELIZACIÓN MOLECULAR AL CÁLCULO
DEL EQUILIBRIO DE FASES DE SISTEMAS
MULTICOMPONENTES Y CARACTERIZACIÓN
DE MATERIALES ADSORBENTES

Memoria para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química
presentada por:

Felipe Jiménez Blas

Tesis 66.0 Jiménez Blas

(NP)

Tarragona, Diciembre de 1999



Directora:

24 FEB. 2000

Dra. Lourdes Vega Fernández

Agradecimientos

Esta tesis doctoral es el resultado de cuatro años de trabajo. Ha sido una tarea difícil y dura en muchas ocasiones, aunque en cualquier caso siempre fue gratificante hacer ciencia. Es posible que en el momento en que estoy escribiendo estas líneas se me olvide a alguna o algunas personas que han contribuido profesional y personalmente a la consecución de este trabajo. Espero que, por favor, me sepan disculpar porque no es mía la culpa sino de los nervios y la emoción de estos momentos.

En primer lugar, y como no, a la Dra. Lourdes Vega Fernández, mi directora y jefa durante estos últimos cuatro años. Ella fue la que me llevó por primera vez por los caminos de la simulación molecular hace ya muchos años, la que me ofreció su amistad y la que me trajo a Tarragona para hacer una tesis. He aprendido muchas más cosas, de la SAFT y de adsorción, y de como se hace investigación. Muchas gracias por todo Lourdes. Y por supuesto al Dr. Keith E. Gubbins de la Universidad de North Carolina (*North Carolina State University*), con quien hemos compartido trabajo de investigación durante la mayor parte de la tesis. Él me invitó amablemente a su grupo de investigación en la Universidad de Cornell (*Cornell University*), donde se llevó a cabo una parte importante de este proyecto, y me hizo sentir como uno más en su grupo.

A Susana, por supuesto. Ella ha estado conmigo todo el tiempo, me ha apoyado y animado siempre y me ha hecho seguir adelante en los momentos más difíciles. Gracias Susana por estar ahí siempre.

A todos los miembros del tribunal de tesis, los doctores Francesc Giralt i Prat, Francesc Castells i Piqué, Allan D. Mackie, Keith E. Gubbins y Peter T. Cummings por aceptar ser miembros de mi tribunal de tesis y leer estoicamente esta abultada tesis que tienen entre sus manos.

A mis padres, que me han enseñado tantas cosas, y a mi hermano; ellos siempre me han apoyado y animado para seguir adelante, y sin ellos esto no hubiera sido posible. Tampoco quiero olvidar en estos momentos a mi otra familia, mis suegros y especialmente a mi cuñada Elena, que siempre me animaron a sacar esto y otras cosas de la vida adelante.

A mis compañeros del Grupo de Modelado Molecular de Tarragona, Silvia Díaz, Oliver Contreras y muy especialmente a Susana Figueroa con quien compartí ciencia, cafés y sobre todo amistad. Al Dr. Jorge Hernández, quien siempre estuvo dispuesto a ayudarme y aconsejarme cuando se lo pedía sobre el agua, UNIX, \LaTeX y sus consejos honestos y centrados. Al Dr. Allan Mackie, que además de estar en mi tribunal, siempre estuvo dispuesto a discutir críticamente este trabajo, y al Dr. Josep Bonet, que con su sabiduría también discutió conmigo algunos resultados de este trabajo.

A mis amigos y compañeros del Departament d'Enginyeria Química y del Departament d'Enginyeria Mecànica que durante tres años y unos meses han compartido las fatigas de la investigación. Y muy especialmente a Gabriela y Josep Maria Gastó, quienes compartieron conmigo muy buenos momentos de tertulias y cafés. Y a Joan Carles, Guido, Ulian, Miguel Ángel, ..., por todos los momentos *divertidos* que hemos pasado.

Tampoco quiero olvidar a mis nuevos amigos y compañeros del Departamento de Física Aplicada e Ingeniería Eléctrica quienes durante este último año me han empujado a terminar mi trabajo de tesis, y en especial a Enrique y a Elvira, amigos y compañeros que me han brindado su apoyo y su amistad. Ellos también tienen un papel muy importante en la elaboración de esta tesis.

Del otro lado del Atlántico, a Enrique Diaz, quien me ayudó moralmente a soportar las comidas americanas con gratificantes conversaciones. A Amy y su familia, por enseñarme lo que es un Thanks Giving. A Susanne, Lev, Simon y Ravi, que de una u otra forma me ayudaron a estar mejor en mis visitas a los Estados Unidos.

A los doctores Igal Szleifer, Thanasis Panagiotopoulos, Peter T. Cummings, también en mi tribunal, y Miguel Costas por sus comentarios y discusiones sobre diferentes partes de este trabajo. Todos ellos han contribuido a hacer más rica mi visión de la ciencia.

Por último, también me gustaria agradecer a todas las instituciones que han hecho posible las diferentes partes de esta investigación. En primer lugar a la Universitat Rovira i Virgili, y en concreto al Departament d'Enginyeria Química por la beca predoctoral para la realización de la tesis. También, y por los mismos motivos, al Comissionat per a Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya por la beca Fi/FIAP dentro del programa de Desarrollo Tecnológico (1997FI-00935). A la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili y al Servicio Central de Informática de la Universidad de Huelva por los recursos informáticos utilizados. Este trabajo ha sido financiado también por diferentes proyectos de investigación: Ayuda a Grupos de Nueva Implantación (GNI95-05) de la Universitat Rovira i Virgili, el proyecto de investigación DGICyT (PB96-1025) y una NATO Collaborative Research Grant (CRG. 931517).



RESUMEN

Las técnicas de modelado molecular constituyen un conjunto de métodos alternativos a los utilizados tradicionalmente en ingeniería química para describir el comportamiento termodinámico de sistemas macroscópicos complejos. Estos métodos se basan en el conocimiento de las fuerzas de interacción y la estructura de las moléculas, lo que permite incluir de manera específica los efectos moleculares más relevantes (forma molecular, asociaciones entre moléculas, etc.). Las ecuaciones resultantes, obtenidas mediante simulación molecular y/o teorías analíticas, poseen unos parámetros con un claro significado físico. A diferencia de las ecuaciones fenomenológicas usadas habitualmente en ingeniería química, estos parámetros moleculares no dependen de la temperatura, presión y/o composición, lo que les confiere un alto poder predictivo y una gran fiabilidad a condiciones termodinámicas alejadas de las regiones donde se llevan a cabo los experimentos. Los métodos de modelado molecular no presentan uno de los defectos más importantes de las ecuaciones tradicionales: el escaso poder predictivo más allá de las condiciones termodinámicas para las que se han ajustado los parámetros de las ecuaciones. En esta tesis doctoral se han aplicado las técnicas de modelización molecular a dos problemas de gran importancia industrial y tecnológica: la determinación del equilibrio de fases en sistemas multicomponentes y la separación mediante materiales adsorbentes amorfos y su caracterización. Se ha desarrollado, extendido y aplicado la ecuación de estado SAFT, Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (del inglés *Statistical Associating Fluid Theory*), al estudio del equilibrio de fases de sistemas complejos. Antes de usar la ecuación en sistemas reales, se ha obtenido el comportamiento de propiedades termodinámicas y de equilibrio de fases de sistemas modelos puros y sus mezclas mediante simulación molecular. Se han comparado, *sin ningún tipo de ajuste*, los resultados de simulación molecular y las predicciones de la ecuación de estado resultantes, la *Soft-SAFT*, encontrándose un excelente acuerdo. Una vez que la teoría desarrollada ha demostrado ser capaz de predecir correctamente el comportamiento de sistemas modelos, se ha aplicado a sistemas reales. Se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor de hidrocarburos puros, mezclas binarias y ternarias de *n*-alcanos, líneas críticas y puntos tricríticos de mezclas binarias de alcanos y la solubilidad de hidrocarburos en disoluciones acuosas. Los resultados obtenidos muestran un excelente acuerdo entre las

predicciones de la ecuación de estado y los datos experimentales. En el caso del estudio de materiales adsorbentes, se ha propuesto un modelo molecular simplificado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para explicar la adsorción en este material. En primer lugar se ha estudiado, mediante simulación molecular en el colectivo gran canónico, la adsorción de mezclas etano/etileno. Las predicciones del modelo están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. En segundo lugar, se ha caracterizado el material utilizando el modelo anterior y resultados experimentales de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mediante el uso de teoría funcional de la densidad se ha descrito la adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han estudiado los mecanismos de llenado en diferentes rangos de tamaños de poro, desde los mesoporos a los microporos, y los resultados se han utilizado para obtener la función de distribución de tamaños de poro de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta función describe la isoterma de adsorción de nitrógeno en el material de forma excelente.

ABSTRACT

Molecular modeling techniques constitute a set of alternative methods to those traditionally used in chemical engineering to describe the thermodynamic behavior of complex macroscopic systems. These methods are based on the knowledge of the intermolecular interaction forces and molecular structure. This allows to explicitly include in the theory the most relevant microscopic effects (molecular shape, association interactions between molecules, etc.). The resulting equations, obtained from molecular simulation and/or analytical theories, have parameters with physical meaning. The main difference between this approach and phenomenological equations traditionally used in chemical engineering is that molecular parameters do not depend on temperature, pressure and/or composition. This allows to obtain a high predictive power at thermodynamic conditions far away from the regions where experimental data is measured, even for complex systems. Molecular modeling approach avoid in a simple way one of the most important defects of traditional equations: the little predictive power beyond the thermodynamic conditions for which parameters of equations have been fitted. In this Ph. D. dissertation, molecular modeling techniques have been applied to solve two problems of great industrial and technological importance: the phase equilibria behavior of multicomponent systems and the separation of mixtures using amorphous porous materials and their characterization. Before using the equation to predict real properties, we have obtained the thermodynamic behavior and phase equilibria of pure model systems and their mixtures using molecular simulation. We have compared, *without any fitting*, the molecular simulation results and predictions from the *Soft-SAFT* equation of state founding an excellent agreement between both results. Once the theory has proved to be enough accurate to correctly predict the behavior of model systems, we have applied it to describe real substances. We have studied the liquid-vapor equilibria of pure hydrocarbons, the phase equilibria diagrams of binary and ternary mixtures of n-alkanes, critical lines and tricritical behavior of binary mixtures of alkanes, and the solubility of hydrocarbons in aqueous solutions. The predictions from *Soft-SAFT* are in excellent agreement with experimental results taken from the literature. We have

also applied the molecular modeling approach to describe the adsorption on amorphous materials. We have proposed a new simplified molecular model to understand the adsorption behavior on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Firstly, we have studied the adsorption of ethane/ethylene binary mixtures on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ using the Gran Canonical Monte Carlo simulation technique. Predictions from this model are in very good agreement with experimental data taken from the literature. Secondly, we have characterized the adsorbent material using the proposed model and the experimental adsorption isotherm of nitrogen on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. We have also used density functional theory to investigate the adsorption behavior of individual cylindrical pores of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and to study the molecular mechanisms of filling at different pore size ranges, from mesopores to micropores. These results have been used to obtain an effective pore size distribution of the material. This function is able to accurately describe the experimental adsorption of nitrogen on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Índice General

1	Introducción	21
2	Ecuaciones de estado	25
2.1	Ecuaciones de estado	25
2.2	Teoría estadística de fluidos asociantes: SAFT	29
2.3	La ecuación de estado <i>Soft</i> -SAFT	32
2.3.1	Extensión de la <i>Soft</i> -SAFT con fluido de referencia de dímeros	42
2.4	Extensión de la SAFT para cadenas ramificadas	46
3	Adsorción mediante teoría funcional de la densidad	57
3.1	Introducción	57
3.2	Heterogeneidad de tamaños de poro	62
3.3	Teoría funcional de la densidad	66
4	Métodos de simulación molecular	73
4.1	Introducción	73
4.2	El método de Metropolis	74
4.3	Cálculo de colectivos en simulaciones Monte Carlo	78
5	Equilibrio de fases de hidrocarburos	87
5.1	Comportamiento termodinámico de cadenas Lennard-Jones homonucleares y heteronucleares	88
5.1.1	Estudio de cadenas homonucleares mediante la <i>Soft</i> -SAFT	89
5.1.2	Termodinámica de cadenas heteronucleares: aplicación al caso de dímeros	108
5.2	Predicción del equilibrio de fases de mezclas binarias y ternarias de hidro- carburos mediante la <i>Soft</i> -SAFT	111
5.2.1	Equilibrio líquido-vapor de fluidos puros	112
5.2.2	Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias y ternarias de n-alcanos	129
5.3	Termodinámica y equilibrio de fases de cadenas ramificadas	138
5.3.1	Estudio de propiedades supercríticas de cadenas ramificadas	138
5.3.2	Equilibrio líquido-vapor de cadenas isoméricas	144
5.4	Estudio de líneas críticas en mezclas binarias de n-alcanos	151

5.4.1	Líneas críticas de n-alcenos mediante la <i>Soft-SAFT</i>	154
5.4.2	Miscibilidad parcial en mezclas binarias metano + n-alceno	161
5.5	Determinación de puntos tricríticos en n-alcenos utilizando la aproximación de mezcla cuasibinaria	168
5.5.1	Determinación del punto tricrítico de una mezcla binaria de cadenas Lennard-Jones	171
5.5.2	Aplicación de la aproximación cuasibinaria en mezclas metano + alceno	178
5.6	Estudio de la solubilidad de hidrocarburos en agua mediante la <i>Soft-SAFT</i> .	183
5.6.1	Equilibrio líquido-vapor de componentes puros	184
5.6.2	Estudio del comportamiento de fases de mezclas hidrocarburo + agua	185
5.7	Conclusiones	197
6	Modelización de materiales adsorbentes mediante Monte Carlo y teoría funcional de la densidad	201
6.1	Separación de mezclas etano/etileno utilizando adsorción selectiva en γ - Al_2O_3 modificada	201
6.1.1	Modelos de etano, etileno y alúmina	203
6.1.2	Adsorción de etano y etileno en γ - Al_2O_3 y CuCl/γ - Al_2O_3	208
6.2	Adsorción de N_2 en γ - Al_2O_3 mediante teoría funcional de la densidad	216
6.2.1	Modelado de N_2 y poros de γ - Al_2O_3	217
6.2.2	Isotermas de adsorción en poros individuales de γ - Al_2O_3	218
6.3	Análisis de la distribución de tamaños de poros de γ - Al_2O_3	227
6.4	Conclusiones	239
7	Conclusiones y futuras líneas de trabajo	243
A	Ecuación de estado y función de distribución radial del fluido de referencia Lennard-Jones	247
B	Ecuaciones de equilibrio de fases en mezclas	253

Índice de Figuras

2.1	Vista bidimensional de una cadena Lennard-Jones (a) homonuclear con diámetro de segmento σ y energía de dispersión ϵ , y (b) heteronuclear con diámetros de segmento σ_{ii} y energías de dispersión ϵ_{ii} . La longitud de enlace entre segmentos consecutivos se elige de modo que éstos sean tangentes en las dos moléculas.	33
2.2	Vista bidimensional de una cadena Lennard-Jones homonuclear con dos puntos asociantes. El diámetro de segmento es σ y energía de dispersión es ϵ . Los puntos asociantes tienen un tamaño σ^{HB} y una energía de interacción ϵ^{HB}	34
2.3	Representación de la formación de una cadena mediante la teoría de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita utilizando (a) un fluido de referencia de monómeros y (b) uno de dímeros.	44
2.4	Vista bidimensional del modelo molecular de una cadena ramificada con tres brazos (segmentos claros) y un punto de articulación (segmento oscuro). El segmento de articulación está rígidamente enlazado a los brazos, con un ángulo de enlace de 180 grados. Los enlaces entre los segmentos de los brazos son completamente flexibles. Los segmentos, de tamaño σ , interactúan mediante el potencial de esfera dura. El número total de segmentos viene dado por $m = 1 + m_1 + m_2 + m_3$	49
2.5	Representación de la formación de una cadena ramificada utilizando el primer y segundo orden de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita. Los segmentos claros pertenecen a los brazos de la cadena (enlaces completamente flexibles) y el oscuro (enlazado rígidamente, 180 grados, al resto de la cadena) representa el segmento de articulación.	52
4.1	Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de desplazamiento.	78
4.2	Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de reptación de cadenas.	79
4.3	Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de cambio de volumen de la caja de simulación.	81
4.4	Diagrama esquemático de los movimientos Monte Carlo de inserción y destrucción de moléculas en la caja de simulación.	82

4.5	Esquema representativo de los movimientos Monte Carlo que se realizan durante una simulación molecular en el colectivo de Gibbs.	84
5.1	(a) Presión y (b) energía interna, como funciones de la densidad reducida de segmento ρ^* , de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ y $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$. Las curvas son las predicciones de la <i>Soft-SAFT</i> para distintas longitudes de cadena (fluidos puros y mezcla binaria) y los círculos corresponden a las simulaciones de la mezcla.	90
5.2	(a) Presión y (b) energía interna, como funciones de la densidad, de una mezcla binaria a diferentes composiciones y $T^* = 3.5$. Las cadenas tiene la misma longitud ($m_1 = m_2 = 4$) y tamaño de segmento ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$), y la energía de dispersión es $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 3$. Las curvas representan los resultados de la teoría y los símbolos son datos de simulación para las distintas composiciones estudiadas.	91
5.3	(a) Presión y (b) energía interna de mezclas de cadenas no asociantes Lennard-Jones con cuatro segmentos a $T^* = 3.5$. La energía de dispersión es la misma en los dos componentes, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$. Los resultados teóricos se representan mediante curvas y los de simulación son los símbolos para los diferentes valores de la razón σ_{11}/σ_{22}	93
5.4	(a) Presión y (b) energía interna de mezclas binarias de cadenas, con $m_1 = m_2 = 4$ y $T^* = 3.5$. Los tamaños de segmento de ambos componentes son iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$). Las curvas son las predicciones de la <i>Soft-SAFT</i> y los símbolos son los resultados de simulación, para distintos valores de $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$	95
5.5	(a) Presión y (b) energía interna de una mezcla binaria no asociante(1) + asociante(2), con cuatro segmentos ($m_1 = m_2 = 4$), $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$, $\epsilon^{HB} = 30\epsilon_{22}$ y $T^* = 3.5$. Se muestran los resultados para los distintos valores de $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$. Las curvas son los resultados de la teoría y los símbolos son los resultados de simulación para $\epsilon_{11} = 1.5\epsilon_{22}$	96
5.6	Fración de moléculas no asociadas por el punto activo de la molécula 2, como función de la densidad, del sistema descrito en la figura 5.5.	98
5.7	Diagramas presión/densidad (a) y presión/composición (b) para una mezcla de dímeros homonucleares con dos segmentos iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$) a condiciones subcríticas $T^* = 1.4$. La energía de dispersión entre segmentos de diferentes especies es $\epsilon_{11} = 1.33\epsilon_{22}$. Los símbolos son los resultados de simulación en el colectivo de Gibbs y las curvas representan las predicciones de la <i>Soft-SAFT</i>	100
5.8	Equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones. En sentido creciente de la temperatura, las curvas son las predicciones de la teoría y los símbolos corresponden a resultados de simulación en el colectivo de Gibbs para longitudes de cadena: (a) $m = 2, 3, 4, 8$ y 16 ; (b) $m = 20, 32, 50$ y 100	102

5.9	Equilibrio líquido-vapor de los sistemas estudiados en la figura 5.8 (ver leyenda anterior). Las curvas son las predicciones teóricas de las dos versiones utilizadas.	104
5.10	Ampliación de los diagramas de fases de los sistemas estudiados en la figura anterior correspondiente a la fase vapor.	105
5.11	(a) Comparación de las presiones de vapor de cadenas puras Lennard-Jones predichas por las dos versiones de la SAFT. La longitud de las cadenas aumenta en sentido creciente de la temperatura, como en las figuras anteriores.	106
5.12	Presión (a) y energía interna (b) de un sistema de dímeros puros heteronucleares ($m = 2$), con el mismo tamaño de segmento ($\sigma_1 = \sigma_2 = 1$) y $T^* = 3.5$. Las curvas son las predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT para diferentes valores de las energías de dispersión ϵ_1/ϵ_2 y los círculos representan los resultados de simulación en el colectivo NPT para el caso $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.6$	107
5.13	Predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT de las curvas de coexistencia (a) y presiones de vapor (b) de los sistemas presentados en la figura 5.12. Las diferentes curvas corresponden a distintos valores de ϵ_1/ϵ_2 estudiados.	109
5.14	Curvas de coexistencia de los ocho primeros n-alcanos. Las líneas representan las predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT y los símbolos los resultados experimentales: (a) metano (círculos), etano (cuadrados), propano (rombos) y n-butano (triángulos arriba); (b) n-pentano (triángulos izquierda), n-hexano (triángulos abajo), n-heptano (triángulos derecha) y n-octano (cruces). . . .	113
5.15	Curvas de presión de vapor (a) y diagramas Clausius-Clapeyron (b) de los ocho primeros n-alcanos. Las curvas son las predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT y los símbolos los resultados experimentales (igual que la figura 5.14). . . .	115
5.16	Parámetros transferibles de la ecuación de estado <i>Soft</i> -SAFT para la serie de los n-alcanos en función de la masa molecular: (a) longitud de cadena, (b) energía de dispersión total y (c) volumen molecular total. Los símbolos representan los parámetros óptimos para cada compuesto y las líneas son los ajustes por mínimos cuadrados.	118
5.17	Diagrama de coexistencia del n-nonano. Los círculos representan los resultados experimentales y la curva es la predicción de la <i>Soft</i> -SAFT usando los parámetros transferibles de las ecuaciones (5.2)-(5.4).	119
5.18	Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del n-nonano. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando las ecuaciones (5.2)-(5.4) y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.	120
5.19	Coexistencia líquido-vapor de los cuatro primeros 1-alquenos. Las curvas son los resultados de la <i>Soft</i> -SAFT y los círculos (eteno), cuadrados (1-propeno), rombos (1-buteno) y triángulos (1-penteno) representan los resultados experimentales.	121

- 5.20 Presiones de vapor (a) y diagramas Clausius-Clapeyron (b) de los 1-alquenos estudiados. Las diferentes curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos, como en la figura 5.19, los resultados experimentales. 122
- 5.21 Diagramas de coexistencia líquido-vapor de algunos miembros de la serie de los 1-alcoholes. Los círculos (metanol), cuadrados (etanol), rombos (1-propanol), triángulos arriba (1-butanol) y triángulos abajo (1-octanol) son los datos experimentales y las curvas corresponden a los resultados obtenidos al utilizar la *Soft-SAFT*. 123
- 5.22 Presiones de vapor (a) y representación de Clausius-Clapeyron (b) para los 1-alcoholes estudiados. Las curvas son los resultados de la *Soft-SAFT* y los símbolos representan los resultados experimentales de la figura 5.21. 125
- 5.23 Predicciones de la *Soft-SAFT* para la fracción de algunos agregados de 1-propanol, (a) monómeros y dímeros, y (b) trímeros, tetrámeros y pentámeros, en función de la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor. 127
- 5.24 Población de agregados en las fases líquida y vapor del 1-propanol puro a tres temperaturas diferentes: (a) $T=300\text{K}$, (b) $T=400\text{K}$ y (c) $T=550\text{K}$ 128
- 5.25 Diagramas presión/composición de la mezcla binaria metano(1) + etano(2) a diferentes temperaturas, predichos (a) y ajustando la mezcla a la temperatura superior (b), mediante la *Soft-SAFT*. Los círculos ($T=172.04\text{K}$), los cuadrados ($T=144.26\text{K}$) y los rombos ($T=158.15\text{K}$) representan los resultados experimentales. 130
- 5.26 Proyección presión/composición del diagrama de fases del sistema metano(1) + propano(2). Las curvas discontinuas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las continuas se obtienen al ajustar la mezcla a la temperatura más alta. Los símbolos son los resultados experimentales a las mismas temperaturas de la figura anterior. 132
- 5.27 Diagrama P_x de la mezcla etano(1) + propano(2). Las curvas son las predicciones (discontinuas) y ajuste a la temperatura más alta (continuas) mediante la SAFT. Los cuadrados ($T=283.15\text{K}$) y los rombos ($T=255.33\text{K}$) son los datos experimentales. 133
- 5.28 Proyección T_x de la mezcla etano(1) + n-heptano(2). Las curvas discontinuas son las predicciones de la teoría y las continuas los resultados al ajustar la mezcla a la presión más elevada. Los círculos ($P=0.689\text{MPa}$) y los cuadrados ($P=1.379\text{MPa}$) son los datos experimentales. 134
- 5.29 Diagrama temperatura/composición del sistema binario n-butano(1) + n-heptano (2). Las curvas son las predicciones (discontinuas) y ajustes a la presión más elevada (continuas) al usar la SAFT, y los símbolos son los resultados experimentales a las condiciones de la figura 5.28. 135

- 5.30 Representación esquemática de algunos de los isómeros considerados por la ecuación de estado SAFT-B formados por cuatro, cinco y seis segmentos de esfera dura. 139
- 5.31 Compresibilidad (a) y potencial químico de exceso (b), en función de la fracción de empaquetamiento, de cadenas de esfera dura. Las líneas continuas representan las predicciones de la SAFT (cadenas lineales) y las discontinuas las de la SAFT-B (cadenas ramificadas con un punto de articulación) para moléculas formadas por cuatro (curvas inferiores) y cinco (curvas superiores) segmentos. 140
- 5.32 Compresibilidad (a) y potencial químico de exceso (b), en función de la fracción de empaquetamiento, de cadenas de esfera dura. Las líneas continuas (lineales), discontinuas (una ramificación) y discontinuas a grandes trazos (dos puntos de ramificación) representan las predicciones de la SAFT y la SAFT-B para cadenas formadas por seis segmentos. 142
- 5.33 Fracciones de empaquetamiento (densidades) líquido y vapor, en función de la temperatura reducida, para cadenas lineales de esfera dura con longitudes desde uno hasta ocho (en sentido ascendente de la temperatura) con una energía libre de campo medio para las interacciones atractivas. 143
- 5.34 Presión de vapor en función de la temperatura (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) para las cadenas lineales de esfera dura estudiadas en la figura anterior. La longitud de cadena aumenta en dirección creciente de la temperatura. 145
- 5.35 Diagramas de coexistencia de cadenas de esfera dura (a) y ampliación de la región crítica (b). Las líneas representan las predicciones de la SAFT (cadenas lineales) y de la SAFT-B (cadenas ramificadas con un punto de articulación) para cadenas formadas por cuatro (curvas inferiores) y cinco (curvas superiores) segmentos. 146
- 5.36 Diagramas de coexistencia de cadenas de esfera dura (a) y ampliación de la región crítica (b). Las líneas continuas (lineales), discontinuas (una ramificación) y discontinuas a grandes trazos (dos puntos de ramificación) representan las predicciones de la SAFT y la SAFT-B para cadenas formadas por seis segmentos. 148
- 5.37 Temperaturas críticas de los primeros alcanos (lineales y ramificados) que contienen hasta ocho átomos de carbono. Los cuadrados son los resultados experimentales tomados de la literatura y los círculos oscuros representan las predicciones de la SAFT-B. Cada alcano se representa mediante un número entero a lo largo del eje de abscisas (ver tabla III de [195]). 149
- 5.38 Diagramas presión/temperatura de los seis comportamientos de fases diferentes según la clasificación de Scott y Konynenburg. 152

- 5.39 Curvas de presión de vapor de los ocho primeros miembros de la familia de n-alcános. Las líneas son las predicciones de la *Soft-SAFT* al utilizar los parámetros óptimos (a) y los escalados (b), y los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura (del metano al n-octano de bajas a altas temperaturas). 155
- 5.40 Diagramas presión/temperatura de mezclas binarias de la serie n-butano + n-alcáno. Las curvas continuas son las presiones de vapor de los compuestos puros y las discontinuas las líneas críticas predichas por la *Soft-SAFT* con parámetros optimizados (a) y escalados (b). Los símbolos claros representan los datos experimentales de las presiones de vapor (ver figura 5.31) y los oscuros las líneas críticas. 158
- 5.41 Detalle de la región crítica de los diagramas presión/temperatura del resto de mezclas binarias de la serie n-butano + n-alcáno. Las curvas continuas son las presiones de vapor de los compuestos puros y las discontinuas las líneas críticas predichas por la *Soft-SAFT* con parámetros optimizados (a) y escalados (b). Los símbolos representan los datos experimentales: presiones de vapor de los componentes puros (claros) y puntos críticos de las mezclas (oscuros). 159
- 5.42 Diagramas presión/temperatura de las tres primeras mezclas de la serie metano + n-alcáno (etano, propano y n-butano). Las líneas son las predicciones de la teoría y los símbolos los datos experimentales para las presiones de vapor (continuas, claros) y líneas críticas (discontinuas, oscuros) con parámetros optimizados (a) y escalados (b) respectivamente. 160
- 5.43 Proyección presión/temperatura del diagrama de fases de la mezcla binaria metano + n-pentano. Los símbolos y las líneas tienen el mismo significado que en figuras anteriores. Únicamente se han utilizado los parámetros escalados con la SAFT. 162
- 5.44 Diagramas presión/composición y temperatura/composición de la mezcla metano(1) + pentano(2). Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* (de abajo a arriba en las dos figuras) a diferentes temperaturas (a) T=165, 175, 185, 190, 195 y 205K, y presiones (b) P=5.5, 13 y 15MPa. 163
- 5.45 Proyección presión/temperatura del diagrama de fases del sistema metano + n-hexano (a) y su ampliación en las proximidades del punto crítico del metano puro (b). Las curvas y símbolos tienen el mismo significado que en figuras anteriores. Las predicciones de la *Soft-SAFT* se obtienen con el uso de parámetros escalados. 165
- 5.46 Diagramas P_x (a) y T_x (b) del sistema metano(1) + n-hexano(2) a T=192K y P=4.4MPa respectivamente. Todas las predicciones de *Soft-SAFT* se han obtenido utilizando los parámetros escalados. A estas condiciones el sistema exhibe línea de tres fases L₁+L₂+G e inmiscibilidad L₁+L₂. En (b) se puede apreciar la temperatura crítica inferior de la mezcla (LCST) a P=4.4MPa. 166

- 5.47 (a) Diagrama presión/temperatura de la mezcla segmento + cadena Lennard-Jones (12 segmentos). Las curvas continuas son las presiones de vapor de los componentes puros, las discontinuas las líneas críticas de la mezcla y la curva con puntos y rayas representa la región de tres fases líquido-líquido-gas. (b) Ampliación de la región próxima al punto crítico de componente más volátil. 172
- 5.48 Proyección presión/temperatura de las regiones de tres fases líquido-líquido-gas de tres mezclas segmento + cadena LJ, con longitud m_2 . El subíndice en los puntos críticos finales (UCEP y LCEP) indica el sistema: 1, $m_2=12$ (discontinua), 2, $m_2=11$ (discontinua y trazos grandes) y 3, $m_2=10$ (continua). 173
- 5.49 Coordenadas de los puntos críticos finales superiores e inferiores de mezclas segmento + cadena Lennard-Jones como función de la longitud de cadena m_2 del segundo componente. Los símbolos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son guías para los ojos. (a) Presión/longitud de cadena y (b) temperatura/longitud de cadena. 174
- 5.50 Diferencia de las (a) presiones, $\Delta P = P_{UCEP} - P_{LCEP}$, (b) temperaturas, $\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP}$, y (c) composiciones, $\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP}$, críticas superiores e inferiores en función de la longitud de cadena del segundo componente. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son las regresiones lineales de cada función. El corte de las rectas con el eje de la longitud de cadena representa el punto tricrítico de la mezcla. 176
- 5.51 Parámetros transferibles de la ecuación de estado *Soft-SAFT* para la serie de los n-alcenos en función de la masa molecular: (a) longitud de cadena, (b) energía de dispersión total y (c) volumen molecular total. Los símbolos representan los parámetros escalados para cada compuesto y las líneas son los ajustes por mínimos cuadrados. 177
- 5.52 Coordenadas de los puntos críticos finales superiores e inferiores de mezclas metano + pseudoalcano como función de la masa molecular M_W del segundo componente. Los símbolos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son guías para los ojos. (a) Presión/ M_W y (b) temperatura/ M_W 180
- 5.53 Diferencia de las (a) presiones, $\Delta P = (P_{UCEP} - P_{LCEP})$, (b) temperaturas, $\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP}$, y (c) composiciones, $\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP}$, críticas superiores e inferiores en función de la masa molecular. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son las regresiones lineales de cada función. La intersección de cada línea con el eje de abscisas representa la posición del punto tricrítico del sistema. 181
- 5.54 Diagrama de coexistencia del agua pura. Los círculos representan los datos experimentales y la curva son los resultados de la *Soft-SAFT* usando los parámetros optimizados de la tabla 5.17. 185

5.55	Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del agua. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando los parámetros de la tabla 5.17 y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.	186
5.56	Diagrama de coexistencia del benceno. Los círculos representan los datos experimentales y la curva son los resultados de la <i>Soft</i> -SAFT usando los parámetros optimizados de la tabla 5.17.	187
5.57	Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del benceno. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando los parámetros de la tabla 5.17 y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.	188
5.58	Diagrama presión/composición del sistema n-heptano(1) + 1-propanol(2). Los símbolos son los resultados a diferentes temperaturas. (a) T=333.15K. La curva discontinua es la predicción de la <i>Soft</i> -SAFT y la continua el ajuste al azeótropo. (b) Predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT (líneas continuas) a T=XXXXXXXXXXXXX. La curva discontinua es la línea de azeótropos del sistema.	190
5.59	Solubilidades mutuas en el sistema n-hexano(1) + agua(2). Los símbolos son los datos experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT para la solubilidad del agua y del n-hexano. Las discontinuas son los resultados de la SAFT original para la solubilidad del n-hexano utilizando la versión PHC(4), PHC(3), vdW(4) y vdW(3). . .	191
5.60	Solubilidades mutuas en el sistema n-hexano(1) + agua(2). Los símbolos y las líneas discontinuas representan lo mismo que en la figura anterior (sólo modelo con 4 puntos asociantes). Las líneas continuas son los resultados de la <i>Soft</i> -SAFT utilizando (a) las reglas de vdW (inferior) y las PHC (superior) y (b) el fluido de referencia de Johnson <i>et al.</i> (inferior) y el de Kolaza y Nezbeda (superior).	192
5.61	Solubilidades mutuas en n-octano(1) + agua(2). Los símbolos representan los resultados experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT para la solubilidad del agua y del n-octano. .	194
5.62	Solubilidades mutuas en el sistema n-decano(1) + agua(2). Los símbolos son los datos experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la <i>Soft</i> -SAFT para la solubilidad del agua y del n-decano. Las discontinuas son los resultados de la SAFT original para la solubilidad del n-decano utilizando las reglas de mezcla vdW (inferior) y PHC (superior). 195	195
5.63	Solubilidades mutuas en el sistema benceno(1) + agua(2). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas discontinuas las predicciones de la SAFT original con reglas de mezcla vdW (inferior) y PHC (superior). Las curvas continuas son los resultados de la <i>Soft</i> -SAFT con (a) $\xi_{12} = 0.65$ y (b) $\xi_{12} = 0.88$	196

6.1	Vista bidimensional de las moléculas de etano y etileno. Los círculos mayores representan las esferas Lennard-Jones de diámetro σ y energía de dispersión ϵ/k_B . En el caso de la molécula de etileno, los círculos menores representan puntos asociantes de diámetro σ_π y energía de interacción ϵ_π/k_B que modelan los enlaces π entre el enlace doble y los iones de cobre sobre la superficie del adsorbente.	203
6.2	Vista bidimensional de las moléculas de etano y etileno. Los círculos mayores representan las esferas Lennard-Jones de diámetro σ y energía de dispersión ϵ/k_B . En el caso de la molécula de etileno, los círculos menores representan puntos asociantes de diámetro σ_π y energía de interacción ϵ_π/k_B que modelan los enlaces π entre el enlace doble y los iones de cobre sobre la superficie del adsorbente.	206
6.3	Isotermas de adsorción de etano y etileno puros en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=333\text{K}$. Los símbolos representan los resultados de simulación (círculos etano y cuadrados etileno) y las curvas discontinuas son los resultados experimentales. . . .	210
6.4	Isotermas de adsorción de etano y etileno en alúmina activada ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a $T=333\text{K}$. Todos los símbolos representan lo mismo que en la figura anterior.	212
6.5	Selectividad del etileno frente al etano en la mezcla etano(1) + etileno(2) en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para una composición del fluido homogéneo de $x_2 = 0.9$. Los símbolos son las predicciones de las simulaciones moleculares a temperaturas $T=300\text{K}$ (círculos) y $T=333\text{K}$ (cuadrados), y las líneas discontinuas son solo guías para los ojos.	213
6.6	Selectividad del etileno en la mezcla etano(1) + etileno(2) en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=333\text{K}$ y $P=0.03\text{MPa}$. Los círculos representan las predicciones de las simulaciones moleculares y la línea discontinua es una guía para los ojos. . .	214
6.7	Presiones de llenado del nitrógeno en poros cilíndricos de alúmina a $T=77.35\text{K}$ en función del tamaño de poro. Los círculos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad y la curva discontinua es una guía para los ojos.	219
6.8	Potencial de interacción sólido-fluido para el nitrógeno en el interior de poros cilíndricos de alúmina de diferentes diámetros: $H=100.5, 50.5, 20.5, 10.5$ y 8Å	220
6.9	(a) Isoterma de adsorción y (b) energía gran potencial del nitrógeno en un poro de alúmina ($H=40\text{Å}$) a $T=77.35\text{K}$ obtenidas aumentando y disminuyendo la presión del sistema. Los símbolos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad al aumentar (círculos) y disminuir (cuadrados) la presión del sistema y las curvas discontinuas son sólo guías para los ojos.	221

- 6.10 (a) Isoterma de adsorción estable y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno adsorbido en un poro de alúmina ($H=40\text{\AA}$) a $T=77.35\text{K}$ obtenidos mediante la teoría funcional de la densidad. Los números representan puntos de equilibrio, a diferentes presiones, a lo largo de la isoterma de adsorción. Los perfiles mostrados en (b) corresponden a los números indicados en (a). 223
- 6.11 (a) Isoterma de adsorción y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno en un poro de alúmina con $H=10\text{\AA}$ a $T=77.35\text{K}$ obtenidos mediante la teoría funcional de la densidad. Los números en ambas figuras indican puntos de equilibrio a lo largo de la isoterma de adsorción. 224
- 6.12 (a) Isoterma de adsorción y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno en el interior de un poro de alúmina con $H=7\text{\AA}$ a $T=77.35\text{K}$. Las curvas son las predicciones de la teoría funcional de la densidad y los números indican puntos de equilibrio a lo largo de la isoterma de adsorción donde se han calculado los perfiles de la densidad. 225
- 6.13 Isotermas de adsorción de nitrógeno en poros de diferentes diámetros a $T=77.35\text{K}$, predichas por la teoría funcional de la densidad. Todos los tamaños de poros se encuentran en la región de ultramicroporos. Los diámetros son, desde altas a bajas presiones, $H=6.1, 6.2, 6.3, 6.4$ y 6.5\AA . En todos los casos se produce un *aumento* de la presión de llenado al disminuir el tamaño de poro. 226
- 6.14 Isotermas de adsorción del nitrógeno en poros cilíndricos de alúmina a $T=77.35\text{K}$ para diferentes tamaños de poros. (a) $H=8$ (círculos), 18 (cuadrados), 28 (rombos), 38 (triángulos arriba), 48 (triángulos izquierda) y 58\AA (triángulos abajo). (b) $H=68$ (círculos), 78 (cuadrados), 88 (rombos), 98 (triángulos arriba), 108 (triángulos izquierda) y 118 (triángulos abajo). . 228
- 6.15 Isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K . Los círculos representan los resultados experimentales y los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros trimodal. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos. 231
- 6.16 Distribución de tamaños de poros trimodal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando la teoría funcional de la densidad. 232
- 6.17 Isotermas de adsorción de nitrógeno total y parciales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K . Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados los resultados predichos por la teoría y el resto de símbolos son las isotermas parciales correspondientes a los modos centrados en 8\AA (rombos), 13.5\AA (triángulos arriba) y 38.375\AA (triángulos izquierda). Las curvas discontinuas son una guía para los ojos. 233

6.18	Isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros trimodal y son los rombos los datos obtenidos al utilizar la aproximación dada por la ecuación (6.13) con tres modos. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.	234
6.19	Isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales y los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros bimodal. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.	236
6.20	Distribución de tamaños de poros bimodal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando la teoría funcional de la densidad.	237
6.21	Isotermas de adsorción de nitrógeno total y parciales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados los resultados predichos por la teoría y el resto de símbolos son las isotermas parciales correspondientes a los modos centrados en 11.5Å (rombos), y 37.25Å (triángulos). Las curvas discontinuas son una guía para los ojos.	238
6.22	Isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros bimodal y los rombos son los datos obtenidos al utilizar la aproximación dada por la ecuación (6.13) con dos modos. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.	239

Índice de Tablas

2.1	Cuadro esquemático de las diferentes versiones de la ecuación de estado SAFT existentes en la literatura. Para la nomenclatura utilizada ver el texto.	31
3.1	Clasificación de los tamaños de poros según la IUPAC [126].	62
5.1	Resultados de simulación en el colectivo Monte Carlo NPT de una mezcla equimolar a $T^* = 3.5$, con $m_1 = 2$ y $m_2 = 6$, el mismo tamaño de segmento y energía de dispersión.	89
5.2	Resultados de simulación en el colectivo Monte Carlo NPT de mezclas de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con diferentes composiciones, $m_1 = m_2 = 4$, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ y $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 3$.	92
5.3	Resultados de simulación en el colectivo NPT de mezclas de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con diferentes razones de tamaños de segmento, σ_{11}/σ_{22} , la misma energía de dispersión y longitud de cadena $m_1 = m_2 = 4$.	94
5.4	Resultados de simulación en el colectivo Monte Carlo NPT de mezclas de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con diferentes energías de dispersión $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$, el mismo tamaño de segmento y longitud de cadena $m_1 = m_2 = 4$.	97
5.5	Resultados de simulación en el colectivo NPT de una mezcla equimolar de cadenas Lennard-Jones no asociantes(1) y asociantes(2) a $T^* = 3.5$. Las moléculas tienen energía de dispersión $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.5$, el mismo tamaño de segmento, longitud de cadena $m_1 = m_2 = 4$ y energía de asociación $\epsilon^{HB} = 30\epsilon_{22}$.	98
5.6	Resultados de simulación en el colectivo de Gibbs de una mezcla de dímeros Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 1.4$, con el mismo tamaño de segmento y energía de dispersión $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.33$.	99
5.7	Datos de simulación en el colectivo de Gibbs para un sistema puro de trímeros Lennard-Jones.	101
5.8	Resultados de simulación en el colectivo NPT de un sistema puro de dímeros heteronucleares Lennard-Jones a $T^* = 3.5$. Los tamaños de segmento son iguales y la razón entre las energías de dispersión de los segmentos es $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 0.6$.	108

5.9	Valores óptimos de los parámetros moleculares de los ocho primeros n- alcanos estudiados.	114
5.10	Parámetros moleculares optimizados de los cuatro primeros 1-alquenos es- tudiados.	119
5.11	Parámetros moleculares optimizados de algunos 1-alcanoles estudiados. . . .	123
5.12	Valores óptimos de los parámetros de interacción binarios de las mezclas de n-alcanos ligeros.	131
5.13	Valores óptimos de los parámetros de interacción binarios de las mezclas de n-alcanos con peso molecular moderado.	133
5.14	Valores escalados a las temperatura y presión críticas de los parámetros moleculares de los ocho primeros n-alcanos estudiados.	156
5.15	Coordenadas de los puntos críticos finales superiores (UCEP) e inferiores (LCEP) de una mezcla binaria segmento + cadena Lennard-Jones obtenidas por la ecuación <i>Soft</i> -SAFT al variar la longitud del segundo componente (m_2). Únicamente se muestran los valores próximos al punto tricrítico. Las presiones y las temperaturas están expresadas en unidades reducidas y las composiciones representan la fracción molar del componente 1.	178
5.16	Coordenadas de los puntos críticos finales superiores (UCEP) e inferiores (LCEP) de una mezcla binaria metano(1) + pseudoalcano(2) obtenidas por la ecuación <i>Soft</i> -SAFT al variar la masa molecular del segundo componente (M_W). Únicamente se muestran los valores próximos al punto tricrítico. Las composiciones expresan la fracción molar del componente 1, la masa molecular se dan en g/mol, las temperaturas en K y las presiones en MPa. . . .	182
5.17	Parámetros moleculares optimizados del benceno y el agua.	184
6.1	Tamaño de segmento y energía de dispersión para el modelo de átomos unidos de etano, etileno e iones de oxígeno. También se incluye la longitud de enlace para las moléculas de etano y etileno.	203
6.2	Valores de los parámetros moleculares de las interacciones de dispersión sólido-fluido entre etano y etileno y γ - Al_2O_3 y alúmina activada (CuCl/γ - Al_2O_3).	208
6.3	Valores óptimos de los parámetros que definen la función de distribución logarítmica normal con tres modos. Las constantes c_k representan las áreas asociadas a cada uno de los picos y representan el volumen del conjunto de poros integrantes de cada modo de la distribución.	231
6.4	Valores óptimos de los parámetros que definen la función de distribución logarítmica normal con dos modos. Los valores de las constantes c_k co- rresponden a las áreas asociadas a cada uno de los picos y representan el volumen del conjunto de poros de cada máximo de la distribución.	235

A.1	Coefficientes a_i , b_i , c_i y d_i , dependientes de la temperatura reducida, que definen la energía libre de Helmholtz (ecuación (A.1)) y la ecuación de la energía interna (A.3). Las constantes x_i son parámetros de la ecuación de estado que Johnson <i>et al.</i> [86] han tratado como ajustables (ver tabla A.3).	248
A.2	Coefficientes G_i dependientes de la densidad reducida para la energía libre de Helmholtz (A.1). La función F se define como $F = e^{-\gamma\rho^{*2}}$ y γ es un parámetro no lineal ajustable. Johnson <i>et al.</i> [86] han utilizado $\gamma = 3$.	248
A.3	Nuevos valores de la ecuación de estado modificada de Benedict-Webb - Rubin ajustados a los datos de simulación de Johnson <i>et al.</i> [86].	249
A.4	Valores de los coeficientes c_i y b_i correspondientes al diámetro equivalente de esfera dura (ecuación (A.7)) y al segundo coeficiente del virial residual mediante la teoría de Barker-Henderson (ecuación (A.8)).	250
A.5	Coefficientes del último término de la ecuación (A.5) correspondiente a la energía libre de Helmholtz residual de la teoría de perturbaciones de Kolafa y Nezbeda.	250
A.6	Constantes a_{ij} (ecuación A.9) para la función de distribución radial de un fluido Lennard-Jones evaluada a la distancia $r = \sigma$.	251
A.7	Constantes a_{ij} para la integral de asociación definida en la ecuación (A.11).	252

Capítulo 1

Introducción

Las técnicas de modelado molecular engloban un conjunto de métodos utilizados en ingeniería química para describir el comportamiento termodinámico de una gran variedad de sistemas físicos. Estos métodos, a diferencia de los utilizados tradicionalmente en ingeniería química, se basan en una visión microscópica del sistema y en la resolución de las ecuaciones de la mecánica estadística a través de teorías o mediante simulación molecular. Las teorías macroscópicas se basan en ecuaciones fenomenológicas que contienen parámetros ajustables cuyos valores se determinan mediante correlaciones con datos experimentales para después aplicarlas en cálculos a nivel industrial. Estos parámetros poseen un escaso o ningún significado físico lo que hace que las extrapolaciones a otras condiciones termodinámicas no estén justificadas, aunque en la práctica se hace por no disponer de otros métodos alternativos. Otro problema importante que presenta este tipo de teorías es que no predicen adecuadamente sistemas complejos, es decir, sistemas cuyo comportamiento está muy alejado del ideal. Es precisamente este comportamiento ideal el que describen correctamente las ecuaciones fenomenológicas.

Los métodos de modelado molecular constituyen una alternativa muy atractiva a las teorías tradicionales. Se basan en el conocimiento de las fuerzas de interacción entre las moléculas que forman el sistema y la estructura de las mismas, que dependen de parámetros con un claro significado físico (por ejemplo, tamaño molecular, energías de interacción asociadas a las fuerzas intermoleculares, etc.). Estos parámetros moleculares, por el hecho de ser microscópicos, no dependen de las condiciones termodinámicas, como presión, temperatura, composición, etc.

El procedimiento usual utilizado en modelado molecular para abordar un problema práctico es sencillo. Se propone un potencial de interacción responsable de las fuerzas existentes entre las moléculas que forman el sistema. Se resuelven, utilizando determinadas aproximaciones, las ecuaciones de la mecánica estadística que proporcionan todas las propiedades termodinámicas de interés. Antes de aplicar las ecuaciones obtenidas a problemas reales se comparan directamente y *sin ningún tipo de ajuste* las predicciones teóricas con resultados de simulación molecular. Esta comparación es de vital importancia en modelado molecular ya que las simulaciones moleculares permiten resolver el *mismo*

potencial de interacción de forma exacta, con lo que es posible evaluar las aproximaciones efectuadas en la teoría. Es importante entender que en esta comparación no se ajusta ningún parámetro. Una vez que se ha llevado a cabo este paso y se ha comprobado que la teoría es capaz de predecir correctamente el modelo, es posible aplicar las ecuaciones a sistemas reales. En este caso se ajustan los parámetros moleculares a determinadas condiciones termodinámicas, pudiéndose utilizar estos mismos valores para predecir con toda confianza el comportamiento termodinámico del sistema a otras condiciones de trabajo. Una de las ventajas más importantes que presentan estos métodos frente a los utilizados tradicionalmente en ingeniería química es el alto poder predictivo de las ecuaciones resultantes. Esto es de especial importancia en problemas prácticos en los que no se disponen de datos experimentales fiables o es muy difícil conseguirlos debido a la existencia de condiciones termodinámicas extremas o inaccesibilidad física. Una vez demostrada la capacidad de descripción cuantitativa de estas ecuaciones es posible utilizar estas teorías para estudiar las condiciones óptimas de trabajo con el consiguiente ahorro energético y económico, especialmente si se trabaja a nivel industrial.

En este trabajo se han aplicado las técnicas de modelado molecular a dos problemas concretos de gran importancia industrial y tecnológica: el equilibrio de fases de sistemas complejos multicomponentes y la separación mediante materiales adsorbentes y su caracterización. El equilibrio de fases de hidrocarburos y otras sustancias complejas, como agua y alcoholes, es uno de los pilares en los que se asienta la ingeniería química y en concreto el diseño de procesos de separación, como destilación, extracción, etc. La separación de hidrocarburos, y en concreto olefinas/parafinas, mediante el uso de materiales adsorbentes constituye una novedosa alternativa tecnológica que conlleva un importante ahorro energético y económico a nivel industrial. Tradicionalmente se han utilizado ecuaciones fenomenológicas para describir los fenómenos involucrados en estos procesos. Es de esperar que la utilización de las técnicas de modelado molecular ayude a comprender y a mejorar los resultados obtenidos mediante teorías macroscópicas.

El objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo, extensión y aplicación de ciertas técnicas de modelado molecular al estudio del equilibrio de fases de sistemas complejos multicomponentes y la adsorción y caracterización de materiales adsorbentes. Se ha extendido y desarrollado la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (SAFT) y se ha aplicado al estudio del equilibrio de fases de sistemas complejos. En el caso de la adsorción y caracterización de materiales adsorbentes amorfos se ha utilizado una versión de teoría funcional de la densidad para describir la adsorción en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a través de un modelo propuesto en este trabajo.

El contenido de esta memoria se ha estructurado del siguiente modo. En el capítulo 2 se presenta una introducción a las ecuaciones de estado, las características más relevantes de la SAFT original y la descripción detallada de la ecuación de estado *Soft-SAFT* desarrollada, extendida y utilizada en este trabajo. En el siguiente capítulo se comentan los métodos utilizados para separar sustancias a nivel industrial, con especial hincapié en la adsorción. Las dos últimas secciones de este capítulo se dedican a la presentación de las ecuaciones

del modelo de poro independiente y de la teoría funcional de la densidad. Estas ecuaciones son las utilizadas para caracterizar la adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El capítulo 4 contiene los detalles más importantes de los métodos de simulación molecular utilizados en este trabajo. En él se incluye una descripción del método de Metropolis, que constituye la base de los métodos de Monte Carlo, y los diferentes colectivos utilizados para obtener las propiedades termodinámicas de los sistemas estudiados a diferentes condiciones de trabajo.

Los dos siguientes capítulos contienen los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de fases (capítulo 5) y de adsorción (capítulo 6). En el primero de ellos se presenta la comparación entre las predicciones obtenidas con la *Soft-SAFT* y los resultados de simulación de los mismos sistemas. También se presenta la aplicación de la teoría a sistemas reales: equilibrio de fases de hidrocarburos puros, mezclas binarias y ternarias de n-alcenos, líneas críticas, miscibilidad parcial y puntos tricríticos de alcanos y solubilidad de hidrocarburos en disoluciones acuosas. En el capítulo 6 se introducen dos versiones de un nuevo modelo molecular simplificado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu/C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para describir la adsorción de etano y etileno. La primera versión, que describe el material mediante un único tamaño de poro, se resuelve mediante simulación molecular en el colectivo gran canónico. Para analizar la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utiliza la segunda versión del modelo que incluye diferentes tamaños de poros. Esto permite obtener, de forma aproximada, la función de distribución de tamaños de poro mediante la aplicación de la teoría funcional de la densidad.

Las conclusiones y futuras líneas de trabajo se presentan en el capítulo 7. Se han incluido en esta memoria dos apéndices donde aparecen resumidas las ecuaciones de estado y la función de distribución radial del fluido de referencia Lennard-Jones (apéndice A), y las ecuaciones de equilibrio de fases para sistemas puros, mezclas binarias y ternarias estudiadas en esta tesis (apéndice B).

Capítulo 2

Ecuaciones de estado

La predicción del comportamiento termodinámico de un sistema que presenta fases fluidas ha sido, desde el establecimiento de la termodinámica y la mecánica estadística, uno de los principales objetivos de la teoría de líquidos. El comportamiento de tales sistemas presenta interés tanto teórico como práctico. Desde un punto de vista teórico, estos sistemas presentan una amplísima fenomenología que es posible predecir mediante la aplicación de las técnicas termodinámicas y de la mecánica estadística: equilibrio líquido-vapor, en el caso de fluidos puros, y equilibrio líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, líneas y superficies críticas, puntos tricríticos, etc., en mezclas binarias y ternarias. Desde el punto de vista práctico las propiedades termodinámicas y en especial el equilibrio de fases constituye uno de los pilares en el diseño de prácticamente cualquier proceso industrial, como separación, extracción, absorción, etc. El diseño óptimo de un proceso industrial es esencial si se tienen en cuenta los elevados costes de las instalaciones utilizadas. Esto ha supuesto, desde los primeros años del establecimiento de la industria química y petroquímica, una búsqueda incesante por encontrar nuevas y mejores ecuaciones de estado que describan con mayor precisión y en un amplio rango de condiciones termodinámicas todo tipo de sistemas.

2.1 Ecuaciones de estado

La primera ecuación de estado capaz de describir cualitativamente el comportamiento de fluidos fue la propuesta por van der Waals en el año 1873 [1]. La ecuación de van der Waals describe las propiedades macroscópicas de un fluido en términos de las propiedades microscópicas de las moléculas a un nivel elemental. El tratamiento de van der Waals, aunque demasiado simplificado, continua siendo de gran importancia teórica 100 años después y aun hoy en día sigue utilizándose como base de algunas ecuaciones modernas.

van der Waals introdujo las dos características fundamentales que determinan el comportamiento de las fases fluidas de los líquidos simples: el tamaño molecular y la interacción atractiva entre las moléculas. Considerar que las moléculas ocupan un cierto volumen implica necesariamente que el volumen total del sistema no puede ser menor que el que ocupan

las moléculas¹. Las interacciones atractivas de largo alcance presentes entre las moléculas hacen que la presión del sistema disminuya de forma notable. van der Waals utilizó estas ideas en la ecuación del gas ideal, $p = Nk_B T/V$, suponiendo que b , el volumen molecular, es aditivo y describiendo las interacciones atractivas mediante un campo promedio debido al resto de las moléculas. Esta fuerza actúa sobre cada una de ellas haciendo reducir la presión proporcionalmente al cuadrado de la densidad (aproximación de campo medio). Combinando estas ideas en la ecuación del gas ideal se obtiene la famosa ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{\alpha N^2}{V^2} \quad (2.1)$$

Las constantes de van der Waals, α y b , son características de cada sustancia y se pueden obtener al ajustar las predicciones de la ecuación a los datos experimentales. Esta ecuación, como se ha mencionado anteriormente, es demasiado simplificada para describir correctamente el equilibrio de fases de sustancias reales, pero ha sido el punto de partida para el desarrollo de ecuaciones más desarrolladas ya que contiene los ingredientes esenciales para la descripción tanto de las propiedades termodinámicas como del equilibrio de fases. En concreto, es capaz de predecir la existencia del equilibrio líquido-vapor y el punto crítico asociado con dicha transición.

Las ecuaciones de estado que existen en la literatura se pueden clasificar en dos grandes grupos bien diferenciados: las ecuaciones macroscópicas y las moleculares. A continuación se detallan las características más importantes, ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

Ecuaciones de estado macroscópicas

Las ecuaciones de estado macroscópicas tienen como punto de partida la teoría de van der Waals. Estas ecuaciones, tradicionalmente utilizadas en ingeniería química, se basan en modificaciones introducidas en la ecuación de van der Waals para tratar de mejorar las predicciones del comportamiento de sistemas reales. Son ecuaciones fenomenológicas que contienen un determinado número de parámetros ajustables. Estos parámetros suelen tener poco o ningún significado físico. Por esta razón las ecuaciones de estado tradicionales poseen un escaso poder predictivo y de extrapolación. No predicen correctamente el comportamiento del sistema en zonas del diagrama de fases lejos de donde se han ajustado los parámetros. Además, los parámetros obtenidos para describir una determinada sustancia, no predicen el comportamiento de compuestos similares o de la misma familia química.

Otro de los problemas que presenta este tipo de ecuaciones es que no predicen correctamente el comportamiento de fluidos complejos, como cadenas moleculares (hidrocarburos) y sistemas asociantes. Las moléculas complejas, como los alcanos, se caracterizan por tener

¹En el caso de un gas ideal el volumen se puede hacer todo lo pequeño que se quiera sin más que aumentar la presión a temperatura constante o disminuir la temperatura manteniendo constante la presión.

una determinada arquitectura molecular (flexibilidad interna y conectividad) que produce efectos importantes sobre las propiedades termodinámicas. Los fluidos asociantes son sustancias que pueden formar enlaces entre sí. Esto implica, dependiendo de la geometría y del número de grupos químicos activos, la formación de complejos o multímeros que se encuentran en equilibrio dinámico: en cualquier momento hay moléculas libres y asociadas. Quizás el ejemplo más común de este tipo de fuerzas específicas son los puentes de hidrógeno que forman sustancias como el agua y los alcoholes. Este tipo de interacciones presentan características peculiares que las hacen diferentes de las fuerzas de dispersión (atracción y repulsión) de fluidos más simples: son de corto alcance, altamente anisótropas y localmente fuertes. En esencia, las ecuaciones de estado macroscópicas fallan estrepitosamente al tratar de predecir el comportamiento termodinámico de este tipo de sistemas porque, añadido a los problemas anteriormente mencionados, no tienen en cuenta de manera explícita estas características.

Sin embargo, este tipo de ecuaciones de estado se siguen usando en la actualidad. Las ecuaciones tradicionales tienen una estructura matemática relativamente sencilla. Además, disponen de una gran cantidad de valores tabulados de los parámetros para diferentes tipos de sustancias. Todo ello hace que sean relativamente fáciles de usar y de implementar en simuladores de procesos.

Existen multitud de ecuaciones macroscópicas que se utilizan en la industria química. Las más usadas son las ecuaciones Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson. Todas ellas se basan en modificaciones sobre el término atractivo de la ecuación de van der Waals.

La ecuación de Redlich y Kwong contiene una dependencia con la temperatura que mejora las predicciones volumétricas de la ecuación de van der Waals. A pesar de ello, proporciona predicciones muy pobres del equilibrio líquido-vapor de cierto tipo de sustancias [2].

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong, propuesta por Soave [3], modifica de nuevo el término atractivo introduciendo el factor acéntrico [4, 5]. Este factor describe la no esfericidad de la molécula. De este modo, conociendo las propiedades críticas del compuesto y su factor acéntrico, es posible determinar la presión del sistema. Esta ecuación presenta los mismos problemas que la ecuación anterior: es incapaz de predecir el equilibrio líquido-vapor adecuadamente en amplios rangos de condiciones termodinámicas. Lo que se suele hacer es ajustar los parámetros de la ecuación a datos experimentales en la región que se desea estudiar. Es interesante destacar que pese a todo esto, la ecuación de Soave-Redlich-Kwong ha sido la primera ecuación programada en un código de ordenador para optimizar el diseño de plantas de tratamiento de hidrocarburos.

Por último, la ecuación de Peng-Robinson [6] se basa en una nueva forma funcional para el factor acéntrico y otra diferente para la dependencia del volumen en el término atractivo. La obtención de la correlación del factor acéntrico se lleva a cabo ajustando los datos experimentales en todo el rango líquido de cada sustancia. Esta ecuación mejora los resultados de la Soave-Redlich-Kwong, aunque necesita parámetros de interacción binarios

adicionales para el caso de mezclas.

Ecuaciones de estado moleculares

Las ecuaciones de estado moleculares parten de un planteamiento completamente diferente. Se basan en una visión microscópica del sistema y en el conocimiento de las fuerzas de interacción que se ejercen las moléculas entre sí. Estas fuerzas dependen de parámetros con significado físico, como tamaño molecular y energía de dispersión. Por lo tanto, no dependen de las condiciones termodinámicas como presión, temperatura y composición. Mediante las técnicas de la mecánica estadística es posible resolver el modelo propuesto y obtener una ecuación de estado cerrada. La ventaja fundamental de este procedimiento es que permite incorporar todos los efectos moleculares (tamaño molecular, energía de dispersión, fuerzas de asociación, momentos dipolares, etc.) que determinan el comportamiento macroscópico del sistema.

Debido a que las ecuaciones moleculares se basan en una visión microscópica con un potencial de interacción perfectamente definido, es posible resolver paralelamente el modelo mediante simulación molecular. Las simulaciones moleculares permite obtener la solución exacta de las ecuaciones de la mecánica estadística que plantea el problema. Esto permite comparar, sin *ningún* tipo de ajuste, los resultados teóricos y así comprobar si las aproximaciones efectuadas son adecuadas. Este procedimiento, único del modelado molecular, se debe llevar a cabo como paso previo a la predicción y comparación con resultados experimentales de sistemas reales.

Una vez probado que la ecuación describe correctamente el modelo propuesto se puede aplicar a sistemas reales. Para ello, se ajustan los parámetros a determinadas propiedades experimentales para luego predecir el comportamiento a condiciones termodinámicas diferentes. Debido a que estos parámetros tienen significado físico, se puede aplicar la ecuación con toda confianza a regiones del diagrama de fases diferentes. Por la misma razón, estos parámetros se pueden utilizar de manera transferible a otros miembros de la misma familia química. Todo ello hace que las ecuaciones moleculares tengan un alto poder predictivo y se puedan utilizar con confianza.

Estas ecuaciones tienen una forma matemática compleja, lo que complica enormemente su uso. Al contrario de lo que ocurre con las ecuaciones tradicionales, existen pocos valores tabulados de los parámetros moleculares. Todo esto hace que las ecuaciones moleculares no sean sencillas de utilizar, y por lo tanto, difíciles de implementar en un simuladores de procesos.

Existen numerosas ecuaciones de estado moleculares en la literatura. Únicamente se citan las más importantes, que han supuesto avances significativos en la comprensión molecular del estado líquido. La ecuación de estado de van der Waals debe considerarse como la primera ecuación de este tipo, ya que los parámetros que la definen se pueden expresar en función del potencial de interacción entre moléculas esféricas utilizando la mecánica estadística.

Prácticamente todas las ecuaciones moleculares se basan en la idea de que son las fuerzas repulsivas las que determinan la estructura de los líquidos simples y que las interacciones atractivas se pueden tratar como una perturbación sobre el sistema [7]. De ahí que todas ellas incluyan de algún modo el fluido de esfera dura. Siguiendo esta línea, la ecuación de Carnahan-Starling [8] se obtiene a partir de la solución de una ecuación integral para el fluido de esfera dura [7], que prácticamente predice de forma exacta los resultados de simulación.

Por último, la ecuación propuesta por Beret, Donohue y Prausnitz [9, 10], la teoría de perturbaciones para cadenas duras (PHCT, del inglés *Perturbated Hard Chain Theory*), tiene en cuenta de forma explícita la forma molecular de los componentes del sistema. Se basa en la combinación de ideas de la teoría de polímeros de Flory [11] y Prigogine [12], y las teorías de esfera dura de Alder [13] y Barker y Henderson [14, 15]. En la PHCT las interacciones repulsivas se tienen en cuenta mediante la ecuación de Carnahan-Starling y las atractivas mediante un desarrollo en serie para describir el potencial de pozo cuadrado propuesto por Alder. La ecuación incluye el uso de un parámetro ajustable c que determina los grados de libertad traslacionales equivalentes de las moléculas, de modo que se tiene en cuenta de manera efectiva la forma no esférica de las mismas. La ecuación ha sido aplicada con éxito en la predicción de la presión de vapor y la densidad del líquido saturado de sistemas simples como nitrógeno, dióxido de carbono y n-alcenos de hasta 30 átomos de carbono. Sin embargo la extensión a mezclas precisa de una gran cantidad de parámetros ajustables. Esto hace que la ecuación pierda su ingrediente microscópico y el significado físico de los parámetros. La PHCT ha sido modificada por Kim *et al.* [16] para obtener una forma funcional más sencilla basándose en el trabajo de Lee *et al.* [17]. La nueva versión ha sido aplicada al mismo tipo de sistemas que la PHCT original aunque las desviaciones entre las predicciones y los resultados experimentales son mayores. Sin embargo, Kim *et al.* han encontrado un conjunto de parámetros moleculares para la serie de los n-alcenos que se pueden expresar en función del número de átomos de carbono presentes en las cadenas. Esta correlación introduce significado físico en los parámetros de la ecuación y permite predecir el comportamiento de otros miembros de la serie para los que no existen datos experimentales.

En esta sección no se ha tratado de dar una visión completa de todas las ecuaciones de estado existentes en la literatura. Para una revisión más detallada se recomienda [18, 19] y las referencias incluidas en estos trabajos.

2.2 Teoría estadística de fluidos asociantes: SAFT

La SAFT o teoría estadística de fluidos asociantes (del inglés, *Statistical Associating Fluid Theory*), es una ecuación de estado molecular moderna basada en un desarrollo de la energía libre del sistema en varias contribuciones que tienen en cuenta los diferentes efectos microscópicos: interacciones de dispersión (atractivas y repulsivas), forma de las moléculas e interacciones específicas de asociación.

La teoría estadística de fluidos asociantes SAFT ha sido desarrollada originalmente por Gubbins y colaboradores [20, 21] para describir cadenas moleculares a partir de la teoría de perturbaciones termodinámica propuesta por Wertheim [22–27]. La ecuación se puede escribir como un desarrollo de la energía libre de Helmholtz de la forma de general:

$$A = A^{ideal} + A^{seg} + A^{cad} + A^{asoc} \quad (2.2)$$

donde A^{ideal} es la energía libre de Helmholtz del gas ideal, A^{seg} es la energía libre de exceso de Helmholtz debido a las interacciones dispersivas entre los segmentos que forman las moléculas, A^{cad} tiene en cuenta la formación de cadenas a partir de los monómeros que las forman y A^{asoc} describe la contribución a la energía libre debido a la asociación intermolecular. En algunas versiones, el término A^{seg} está formado en realidad por dos contribuciones que describen separadamente las interacciones repulsivas y atractivas.

La expresión de la energía libre de exceso de Helmholtz de asociación ha sido derivada originalmente por Wertheim a partir de un desarrollo en *cluster*. Este desarrollo tiene en cuenta, desde las primeras etapas del análisis, la división del potencial intermolecular en una parte esférica de referencia y otra anisótropa que considera específicamente las interacciones de asociación presentes en el sistema (por ejemplo puentes de hidrógeno). La versión originalmente propuesta por Wertheim se puede expresar mediante una teoría de perturbaciones termodinámica que es la que se ha utilizado en el presente trabajo. La contribución debida a la formación de cadenas ha sido obtenida de forma independiente por Wertheim [26] y Gubbins y colaboradores [28–30] a partir de la teoría de perturbaciones termodinámica de Wertheim en el límite de asociación infinita.

En la versión original de la SAFT [20, 21], la contribución debida a los segmentos se modela mediante el potencial de Lennard-Jones. Estrictamente hablando, esta ecuación utiliza otro desarrollo de perturbaciones para describir los segmentos del sistema, de manera que A^{seg} se expresa mediante dos términos: una contribución de esfera dura y un desarrollo en serie para describir las interacciones atractivas entre segmentos. Los términos A^{cad} y A^{asoc} se escriben también en términos de la función de distribución de pares de segmentos de esfera dura, en lugar de la de Lennard-Jones [20, 21]. Aunque la SAFT original pretende describir fluidos que interactúan mediante el potencial Lennard-Jones, en la práctica se trata de una ecuación para fluidos de esfera dura. La versión utilizada en este trabajo hace uso directamente del potencial de Lennard-Jones completo para describir los términos de segmento, cadena y asociación. Esta ecuación SAFT modificada se describe con detalle en la siguiente sección.

La ecuación de estado SAFT se ha extendido y utilizado para describir sistemas modelo y reales en diferentes ocasiones. A continuación se comentan la mayor parte de las aportaciones encontradas en la literatura con la ayuda de una tabla que contiene las extensiones más relevantes de la SAFT.

Las principales versiones de la SAFT mostradas en la tabla 2.1 constituyen extensiones y nuevas versiones de la ecuación de estado para describir nuevos tipos de sistemas y

Ref.	Versión	Sist. Ref.	Est. Mol.	Int. Esp.	Estudio	Comp.
[20, 21]	SAFT	HS	homo	asoc	sup	-
[28, 29, 31-33]	SAFT-HS	HS+MF	homo,heter	asoc	sup	mc,exp
[34]	SSAFT	HS+MF	homo	asoc	sub	exp
[35, 36]	SAFT-VR	SW	homo	asoc	sub	mc,exp
[26, 37, 38]	SAFT-TPT ₂	HS	homo	-	sup	mc
[39]	SAFT-LJ ₁	LJ	-	asoc	sup	mc
[40, 41]	SAFT-LJ ₁	LJ	-	asoc	sub,est	mc
[42, 43]	SAFT-LJ ₂	LJ	-	asoc	sup	mc
[44]	SAFT-LJ ₃	LJ	homo	-	sup	md
[45]	SAFT-LJ ₄	LJ	homo	-	sup	mc
[46, 47]	SAFT-LJ ₅	LJ	homo	asoc	sup	mc
[48]	<i>Soft</i> -SAFT	LJ	homo,heter	asoc	sup,sub	mc,exp
[49, 50]	SAFT-LJ ₆	LJ	homo	asoc,dipolo	sub	exp
[51, 52]	SAFT-SW	SW	homo	-	sup	mc
[53-55]	SAFT-D-HS	HS-D	homo	-	sup	mc
[56]	SAFT-D-SW	SW-D	homo	-	sup	mc
[57]	SAFT-D-LJ	LJ-D	homo	-	sup	mc
[58]	<i>Soft</i> -SAFT-D	LJ-D	homo	-	sub	mc,exp
[59-64]	SAFT-R	HS	anillo	-	sup	mc
[65]	SAFT-B	HS+MF	homo,ram	-	sup,sub	exp

Tabla 2.1: Cuadro esquemático de las diferentes versiones de la ecuación de estado SAFT existentes en la literatura. Para la nomenclatura utilizada ver el texto.

propiedades. Algunos de los nombres que aparecen en la tabla 2.1 son los aceptados en la literatura y otros son utilizados en este trabajo para diferenciar las diferentes versiones. Cada una de las columnas, de izquierda a derecha, indica la referencia del trabajo original, el nombre de la versión, el fluido de referencia utilizado (HS: esfera dura, SW: pozo cuadrado, LJ: Lennard-Jones y -HS-D, SW-D y LJ-D: fluidos HS, SW y LJ de dímeros), tipo de molécula (-: esférica, homo: cadena homonuclear, heter: cadena heteronuclear, anillo: cadena aromática y ram: cadena ramificada), interacciones específicas (-: ninguna, asoc: puentes de hidrógeno y dipolo: interacción dipolar eléctrica), tipo de propiedad estudiada (sup: supercrítica, sub: subcrítica y est: estructural), y tipo de comparación efectuada en el trabajo (-: predicciones teóricas, mc: simulación Monte Carlo, md: simulación dinámica molecular y exp: resultados experimentales).

A continuación se comentan los problemas más relevantes descritos mediante las diferentes versiones de la ecuación de estado. La versión original de la SAFT se ha utilizado extensivamente para correlacionar datos experimentales de compuestos puros y mezclas de líquidos. Huang y Radosz [66, 67] han estudiado el equilibrio de fases de 100 compuestos puros y 60 mezclas binarias. Diferentes autores han utilizado la SAFT original, ya sea con los parámetros de Huang y Radosz o bien con otros, para examinar el comportamiento de diferentes sistemas puros, mezclas binarias y ternarias [68-70].

Jackson [71] ha utilizado la SAFT-HS para obtener el diagrama de fases global de mezclas binarias de sistemas asociantes. Este autor ha encontrado que para ciertos valores de

la energía de asociación el sistema exhibe un comportamiento tipo VI en la clasificación de Scott y Konynenburg de mezclas binarias [72–74]. Jackson ha demostrado que este comportamiento de fases es una consecuencia directa de la asociación específica entre moléculas. Más tarde Green y Jackson han estudiado, en dos artículos separados, el diagrama global de mezclas binarias de modelos simplificados de agua+n-alcano [75] y agua+1-alcanol [76]. Más recientemente, el grupo de Jackson ha llevado a cabo una aplicación extensiva de la SAFT-HS a sistemas reales de interés industrial. Galindo *et al.* [77] han estudiado el equilibrio de altas presiones de mezclas agua+n-alcano. Galindo *et al.* [78] también han estudiado el comportamiento de mezclas binarias acuosas con HF y algunos refrigerantes alternativos. En todos los casos han encontrado un buen acuerdo entre resultados experimentales y predicciones teóricas, lo que muestran el poder predictivo de la SAFT.

La SAFT-VR [35, 36] ha sido aplicada con éxito a sistemas de interés industrial como mezclas de refrigerantes [79], de n-alcanos [80, 81] y mezclas n-alcano+perfluor-n-alcano [82]. El acuerdo entre resultados experimentales y predicciones de la SAFT mejora considerablemente cuando se utiliza la SAFT-VR en lugar de la SAFT-HS. Esto demuestra claramente como la descripción de las interacciones atractivas en sistemas reales mediante un campo medio del tipo van der Waals no es la más adecuada. A lo largo de este trabajo se muestra como actualmente el uso del potencial Lennard-Jones proporciona la mejor descripción posible de las interacciones de dispersión en sistemas reales.

La ecuación SAFT para sistemas Lennard-Jones ha sido utilizada para describir sistemas reales. Müller y Gubbins [83] han modelado agua pura mediante una energía libre de Helmholtz de SAFT Lennard-Jones a la que le han añadido una contribución dipolar que describe las interacciones de largo alcance entre las moléculas de agua. Kraska y Gubbins [49, 50] han utilizado esta misma ecuación para describir el comportamiento de n-alcanos, 1-alcoholes y sus mezclas. En el presente trabajo se ha utilizado y extendido la SAFT para describir el comportamiento de mezclas binarias y ternarias de cadenas Lennard-Jones. La ecuación resultante, *Soft-SAFT*, se ha utilizado para describir tanto sistemas modelos como reales [48, 65, 84, 85]. En la siguiente sección se presentan en detalle las características más importantes de la extensión.

2.3 La ecuación de estado *Soft-SAFT*

La ecuación de estado *Soft-SAFT* es una extensión de la SAFT válida para describir mezclas de cadenas que interaccionan mediante el potencial Lennard-Jones. La termodinámica y la estructura del fluido de referencia están específicamente descritas a través de este potencial de interacción. Para ello se utilizan directamente una expresión de la energía libre de Helmholtz de este fluido y la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones. Las mezclas se describen mediante la aplicación de las reglas de mezcla de van der Waals para disoluciones conformes (aproximación de fluido único). Además, la *Soft-SAFT* es aplicable tanto a cadenas homonucleares como heteronucleares (cadenas formadas por segmentos Lennard-Jones con diferentes tamaños y energías de dispersión).

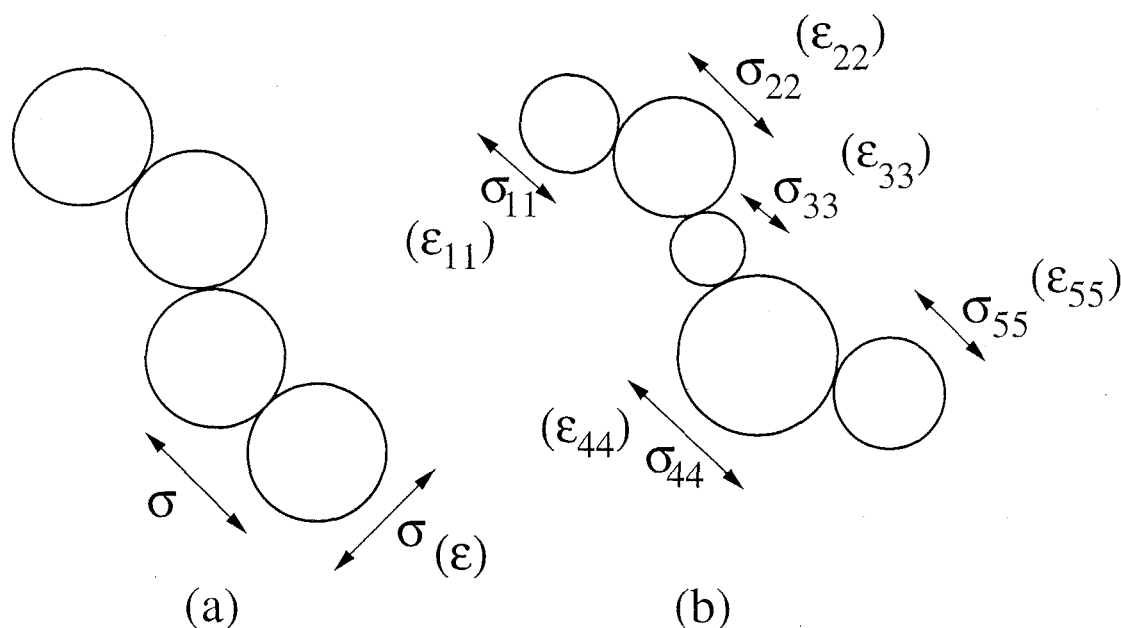


Figura 2.1: Vista bidimensional de una cadena Lennard-Jones (a) homonuclear con diámetro de segmento σ y energía de dispersión ϵ , y (b) heteronuclear con diámetros de segmento σ_{ii} y energías de dispersión ϵ_{ii} . La longitud de enlace entre segmentos consecutivos se elige de modo que éstos sean tangentes en las dos moléculas.

Las cadenas homonucleares se modelan como cadenas completamente flexibles de segmentos Lennard-Jones con longitud de enlace igual al tamaño de segmento, tal y como se indica en la figura 2.1. Las cadenas heteronucleares se describen también mediante enlaces flexibles con segmentos de diferentes tamaños y energías de dispersión. La longitud de enlace entre los segmentos consecutivos se elige de forma que éstos sean tangentes, es decir, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$, como se puede observar en la figura 2.2.

La energía de interacción entre los segmentos que forman las cadenas se escribe de la forma usual:

$$\phi_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

donde r_{ij} es la distancia entre segmentos, σ_{ij} el diámetro y ϵ_{ij} la energía de dispersión entre los segmentos de las especies i y j respectivamente.

Las cadenas moleculares Lennard-Jones asociantes tienen en cuenta las interacciones específicas como los puentes de hidrógeno. Para ello se añade a la energía potencial de interacción un término que tiene en cuenta las propiedades microscópicas características de este tipo de fuerzas: interacción de corto alcance, altamente direccional y localmente fuerte. Estas características se pueden modelar de forma práctica mediante un potencial de pozo cuadrado de profundidad ϵ_{HB} y tamaño σ_{HB} , centrado a una distancia b del centro de la esfera Lennard-Jones que modela un grupo químico activo. El modelo utilizado en el presente trabajo contiene un pozo cuadrado con un diámetro $\sigma_{HB} = 0.2\sigma$ y $b = 0.4\sigma$. La

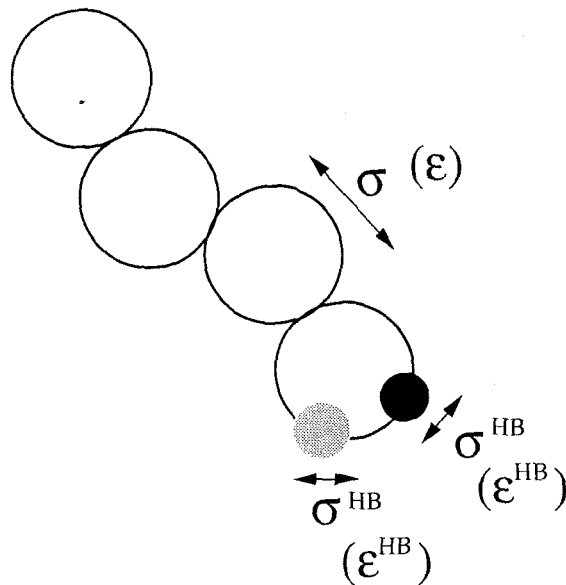


Figura 2.2: Vista bidimensional de una cadena Lennard-Jones homonuclear con dos puntos asociantes. El diámetro de segmento es σ y energía de dispersión es ϵ . Los puntos asociantes tienen un tamaño σ^{HB} y una energía de interacción ϵ^{HB} .

figura 2.3 muestra una cadena Lennard-Jones homonuclear asociante. Matemáticamente, el potencial de pozo cuadrado se describe mediante la siguiente función:

$$\phi_{A_i B_j}^{HB}(r_{ij}) = \begin{cases} -\epsilon_{A_i B_j}^{HB} & \text{si } r_{A_i B_j} \leq \sigma_{A_i B_j}^{HB} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (2.4)$$

donde $r_{A_i B_j}$ es la distancia entre los centros de los puntos asociantes A_i de la cadena i y B_j de la cadena j , y $\epsilon_{A_i B_j}^{HB}$ y $\sigma_{A_i B_j}^{HB}$ son la energía de asociación y el diámetro de los correspondientes puntos asociantes respectivamente. Se considera que dos moléculas se asocian cuando se cumple que $r_{A_i B_j} \leq \sigma_{A_i B_j}^{HB}$.

La expresión de la energía libre de Helmholtz viene dada de nuevo por la suma de las diferentes contribuciones:

$$A = A^{ideal} + A^{LJ} + A^{cad} + A^{asoc} \quad (2.5)$$

donde cada término diferente al ideal es la energía libre de exceso de Helmholtz asociada a un efecto molecular diferente: A^{LJ} describe las interacciones atractivas y repulsivas entre los segmentos Lennard-Jones, A^{cad} es la contribución a la formación de la mezcla de cadenas y A^{asoc} es la energía libre de exceso de Helmholtz debida a la asociación intermolecular.

Los dos últimos términos de la ecuación (2.5), A^{cad} y A^{asoc} , se describen a partir de la estructura del fluido de referencia, es decir, utilizando la función de distribución de pares de partículas. Estrictamente hablando, la SAFT es una teoría de perturbaciones termodinámica con un sistema de referencia y un término perturbativo. Dependiendo del tipo de sistema que se desee describir estas contribuciones son diferentes. Si las sustancias son cadenas no asociantes, el fluido de referencia está formado por esferas Lennard-Jones y la

perturbación es la contribución de la formación de cadenas. En este caso, A^{cad} se expresa a través de la función de distribución de pares de segmentos Lennard-Jones. En cambio si el sistema está formado por moléculas asociantes, la parte de referencia corresponde a un sistema de cadenas Lennard-Jones (no asociantes) y la parte de perturbación describe las asociaciones entre las moléculas. La energía del fluido de referencia se calcula utilizando la teoría de perturbaciones del caso anterior, es decir, la energía del fluido de referencia es $A^{ideal} + A^{LJ} + A^{cad}$. La perturbación viene dada por la función de distribución de pares de cadenas Lennard-Jones entre los segmentos que tienen los puntos asociantes. Esta propiedad no se encuentra disponible en la literatura, ya que depende, además de la distancia intermolecular entre las cadenas, del número de segmentos y de la orientación relativa de las moléculas. Se suele reemplazar la función de distribución de pares de *cadenas* Lennard-Jones por la correspondiente de *esferas* Lennard-Jones a la misma temperatura y densidad de segmento. Esta aproximación es adecuada si los puntos asociantes se encuentran en los extremos de la cadena. En cambio, proporciona resultados erróneos si éstos se localizan en un segmento interior. Müller *et al.* [46, 47] han demostrado que esta deficiencia no es inherente a la teoría de Wertheim, sino resultado de la aproximación efectuada sobre la función de distribución.

Contribución ideal

La energía libre de Helmholtz de una mezcla ideal de n componentes se expresa de forma exacta:

$$A^{ideal} = N_c k_B T \left[\sum_{i=1}^n x_i \ln(\rho_c^{(i)} \Lambda_i^3) - 1 \right] \quad (2.6)$$

donde la suma sobre el índice i se lleva a cabo para todas las n especies de la mezcla y $x_i = N_c^{(i)}/N_c$ es la fracción molar de moléculas, $\rho_c^{(i)} = N_c^{(i)}/V$ la densidad de cadenas, $N_c^{(i)}$ el número de total de moléculas, V el volumen, T la temperatura, Λ_i la longitud de onda térmica de de Broglie y k_B la constante de Boltzmann. La densidad de segmentos presentes en la mezcla está relacionada directamente con la densidad de cadenas mediante la expresión:

$$\rho = \sum_{i=1}^n m_i \rho_c^{(i)} = \left(\sum_{i=1}^n m_i x_i \right) \rho_c \quad (2.7)$$

donde m_i es el número de segmentos esféricos presentes en la cadena i .

Contribución de Lennard-Jones

La diferencia que presenta la utilización de la *Soft-SAFT* para describir sistemas reales frente a otras versiones más simplificadas, como la SAFT original y la SAFT-HS, es que las interacciones de dispersión se describen mediante una única forma funcional. Esto implica que las interacciones atractivas y repulsivas se tienen en cuenta específicamente

y que no son el resultado de otra teoría de perturbaciones esfera dura + campo medio. El potencial de interacción de Lennard-Jones, aunque relativamente sencillo, no se puede resolver teóricamente para obtener una expresión analítica de la energía libre de Helmholtz que describa con suficiente precisión el comportamiento termodinámico en todo el rango de temperaturas y densidades de las fases fluidas (líquido y gas)².

En el presente trabajo se ha utilizado la energía libre de exceso de Helmholtz para un sistema de esferas que interaccionan mediante el potencial Lennard-Jones propuesta originalmente por Johnson *et al.* [86]. Estos autores han llevado a cabo un estudio exhaustivo y sistemático del diagrama de fases del fluido Lennard-Jones en un amplio rango de condiciones termodinámicas mediante simulación molecular (dinámica molecular y Monte Carlo). La ecuación de Johnson *et al.* es una ecuación de estado Benedict-Webb-Rubbin modificada que ha sido ajustada a los datos de simulación del sistema Lennard-Jones como función de $\rho^* = \rho\sigma_{LJ}^3$, la densidad reducida de esferas Lennard-Jones y $T^* = k_B T / \epsilon_{LJ}$, la temperatura reducida, en un amplio rango de densidades y temperaturas ($0.005 \leq \rho^* \leq 1.25$ y $0.7 \leq T^* \leq 6.0$). La energía libre de exceso de Helmholtz se expresa como:

$$A^{LJ} = N\epsilon_{LJ}A_r^* \quad (2.8)$$

donde N es el número de segmentos Lennard-Jones y A_r^* es la energía libre de exceso reducida que toma la forma:

$$A_r^* = \sum_{i=1}^8 \frac{a_i}{i} (\rho^*)^i + \sum_{i=1}^6 b_i G_i \quad (2.9)$$

a_i y b_i son funciones polinómicas con exponentes semienteros dependientes de la temperatura reducida T^* y G_i son un conjunto de funciones dependientes de la densidad reducida ρ^* . Para más detalles ver el apéndice A.

Aunque en la mayor parte de los cálculos llevados a cabo en la presente memoria se ha utilizado la ecuación de estado de Johnson *et al.* para describir el fluido de referencia de la *Soft-SAFT*, también se ha usado otra ecuación analítica introducida reciente para el fluido de esferas Lennard-Jones por Kolafa y Nezbeda [87]. En concreto, esta ecuación se ha utilizado únicamente en los resultados obtenidos para el estudio de la solubilidad de hidrocarburos en agua (capítulo 10 de esta memoria).

La ecuación se basa en una teoría de perturbaciones del virial con un término de referencia que contiene explícitamente el límite de esferas duras. Esto permite utilizarla a altas densidades, incluso dentro de la región metaestable de la fase líquida a bajas temperaturas correspondiente al equilibrio de fases del fluido puro. Para describir el fluido de esferas duras se ha utilizado la teoría híbrida de Barker-Henderson [14, 15, 87]. La

²Existen teorías de perturbaciones clásicas, como la WCA y la BH, que proporcionan expresiones analíticas tanto de la energía libre de Helmholtz como de la función de correlación de pares de partículas. Sin embargo se sabe que estas teorías son adecuadas únicamente bajo ciertas condiciones termodinámicas. Dado que la precisión de la SAFT depende fuertemente de la descripción adecuada de cada término, es necesario buscar procedimientos alternativos.

ecuación resultante, que se expresa en función de la densidad y temperatura reducidas del fluido Lennard-Jones, ha sido ajustada a los datos de simulación en un amplio rango de condiciones termodinámicas (densidad y $0.68 \leq T^* \leq 10$).

La energía libre de exceso de Helmholtz se expresa como:

$$A^{LJ} = N\epsilon_{LJ}A_r^* \quad (2.10)$$

donde A_r^* es la energía libre de exceso reducida que toma la forma:

$$A_r^* = A_{r,R}^* + \Delta A_r^* \quad (2.11)$$

con $A_{r,R}^*$ el término de referencia propuesto por Kolafa y Nezbeda:

$$A_{r,R}^* = A_{HS}^* + \rho^* T^* e^{-\gamma \rho^{*2}} \Delta B_2^* \quad (2.12)$$

$e^{-\gamma \rho^{*2}}$ es una función puente que une el comportamiento del sistema a altas y bajas densidades de manera que el término de referencia contenga información física del segundo coeficiente del virial. A_{HS}^* es la energía libre para el fluido de esfera dura propuesto originalmente por Boublik y Nezbeda [88], basado en una modificación de la ecuación de estado de Carnahan-Starling [8]:

$$A_{HS}^* = T^* \left[\frac{5}{3} \ln(1 - \eta) + \frac{\eta(34 - 33\eta + 4\eta^2)}{6(1 - \eta)^2} \right] \quad (2.13)$$

donde η es la fracción de empaquetamiento del sistema que se define de la forma usual, $\eta = \pi/6 \rho^* d_{hBH}^3$. d_{hBH} representa el diámetro de esfera dura dependiente de la temperatura obtenido a partir de la teoría híbrida de Barker-Henderson [14, 15]. ΔB_2^* representa la diferencia entre el segundo coeficiente del virial del fluido Lennard-Jones y el de esfera dura. Tanto d_{hBH} como ΔB_2^* se expresan como un desarrollo en serie de la temperatura reducida (ver apéndice A).

El término perturbativo, ΔA_r^* , se escribe mediante un desarrollo polinómico de potencias de $T^{*1/2}$ y ρ^* de la forma:

$$\Delta A_r^* = \sum_i \sum_j C_{ij} T^{*i/2} \rho^{*j} \quad (2.14)$$

donde C_{ij} son constantes que se han ajustado para reproducir lo más exactamente posible las propiedades termodinámicas del fluido Lennard-Jones (ver apéndice A).

Contribución de cadena

La energía libre de exceso de Helmholtz debida a la formación de una mezcla de i cadenas compuestas por m_i segmentos que interaccionan vía el potencial Lennard-Jones viene dada por la expresión propuesta independientemente por Wertheim [26] y Chapman *et al.* [83]:

$$A^{cad} = N_c k_B T \left\{ \sum_{i=1}^n x_i (1 - m_i) \ln y_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii}) \right\} \quad (2.15)$$

donde el índice i corresponde a cada uno de los componentes de la mezcla, m_i es la longitud de la cadena e $y_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii})$ es la función cavidad de correlación entre los segmentos Lennard-Jones que forman la cadena i evaluada en la distancia de contacto σ_{ii} . $y_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii})$ viene dada por la relación:

$$y_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii}) = \exp \left[\frac{\phi_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii})}{k_B T} \right] g_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii}) \quad (2.16)$$

donde $g_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii})$ es la función de correlación de pares de segmentos Lennard-Jones. Para la longitud de enlace igual a la distancia de contacto las dos funciones de correlación son idénticas, ya que $\phi_{ii}^{LJ}(\sigma_{ii})$ es idénticamente nulo.

Al igual que en el caso de la energía libre de exceso de Helmholtz del fluido esférico Lennard-Jones, no existe ninguna ecuación analítica lo suficientemente precisa que describa la función de correlación de pares para este sistema. Por ello se han utilizado los resultados del estudio de simulación llevado a cabo por Johnson *et al.* [86]. Estos autores han obtenido una expresión analítica para la función de correlación de pares de esferas Lennard-Jones de un fluido puro, $g^{LJ}(\sigma)$, como función empírica de $\rho^* = \rho\sigma^3$ y $T^* = k_B T / \epsilon_{LJ}$, en un amplio rango de condiciones termodinámicas ($0.005 \leq \rho^* \leq 1.25$ y $0.7 \leq T^* \leq 6.0$). La forma funcional utilizada en esta memoria toma la forma:

$$g^{LJ}(\sigma) = 1 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 a_{ij} (\rho^*)^i (T^*)^{1-j} \quad (2.17)$$

donde a_{ij} son constantes ajustadas de modo que la ecuación (2.12) reproduzca los resultados de simulación con un error absoluto total inferior al 1%. Los valores de las constantes a_{ij} se pueden encontrar en el apéndice A.

Como se ha mencionado anteriormente, la *Soft-SAFT* es capaz de describir el comportamiento de cadenas heteronucleares Lennard-Jones [48]. El término debido a la formación de cadenas es el único que toma una forma funcional diferente para este caso. Al igual que para cadenas homonucleares, la energía libre de exceso de Helmholtz se puede derivar tomando el límite de asociación infinita de una mezcla de segmentos Lennard-Jones asociantes de diferentes tamaños y energías de dispersión. Imponiendo la correcta estequiometría de mezcla para formar la cadena deseada y el citado límite se obtiene la siguiente expresión que constituye la generalización de (2.10) para el caso heterogéneo [48]:

$$A^{cad} = -N_c k_B T \left\{ \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^{m_i-1} \ln y_{j,j+1}^{LJ}(\sigma_{j,j+1}^{(i)}) \right\} \quad (2.18)$$

donde $y_{j,j+1}^{LJ}(\sigma_{j,j+1}^{(i)})$ es la función de correlación de pares entre los segmentos esféricos Lennard-Jones de las especies j y $j+1$ evaluada a la distancia de contacto. El superíndice

(i) denota la contribución a la formación de la cadena heteronuclear (i). Debido a que en esta versión se utiliza el primer orden de teoría de perturbaciones de Wertheim, la ecuación no distingue la colocación relativa de los diferentes segmentos que forman la cadena.

Contribución de asociación

La contribución a la energía libre de exceso de Helmholtz debida a las interacciones de asociación viene dada directamente por la teoría de perturbaciones termodinámica propuesta originalmente por Wertheim [22–25]. El término de asociación es igualmente válido para cadenas homonucleares y heteronucleares [48]. Esta contribución se expresa como una suma sobre todos los $n(\Gamma^{(i)})$ puntos asociantes del conjunto $\Gamma^{(i)}$ de la cadena i :

$$A^{asoc} = N_c k_B T \left[\sum_{i=1}^n x^{(i)} \sum_{A \in \Gamma^{(i)}} \left(\ln X_A^{(i)} - \frac{X_A^{(i)}}{2} \right) + \frac{1}{2} n(\Gamma^{(i)}) \right] \quad (2.19)$$

donde la suma se lleva a cabo para todas las especies i presentes en la mezcla y todos los puntos asociantes A de cada conjunto $\Gamma^{(i)}$. $X_A^{(i)}$, la fracción de moléculas de la especie i no asociadas en los puntos A , se puede escribir mediante la ecuación de acción de masas:

$$X_A^{(i)} = \left(\sum_{k=1}^n x_k \rho_c \sum_{B \in \Gamma^{(k)}} X_B^{(k)} \Delta_{AB}^{(ik)} \right)^{-1} \quad (2.20)$$

En la ecuación anterior se encuentran definidas todas las posibles interacciones específicas entre los diferentes puntos asociantes $A \in \Gamma^{(i)}$. Las interacciones no nulas deben ser especificadas *a priori* para de este modo poder resolver el conjunto de ecuaciones definidas en (2.15). $\Delta_{AB}^{(ik)}$, que define de forma implícita el volumen de asociación entre los puntos asociantes A y B , es una integral sobre todas las posibles orientaciones relativas de dos moléculas que depende de la estructura del sistema a través de la función de distribución de pares de cadenas moleculares, $g_{ik}^{LJ}(\mathbf{r}_{12})$, y de la función de Mayer del potencial de interacción $f_{AB}^{(ik)}(\mathbf{r}_{12})$:

$$\Delta_{AB}^{(ik)} = \int g_{ik}^{LJ}(\mathbf{r}_{12}) f_{AB}^{(ik)}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_{12} \quad (2.21)$$

donde \mathbf{r}_{12} es la distancia entre los puntos asociantes de dos moléculas y la integración sobre $d\mathbf{r}_{12}$ se lleva a cabo mediante un promedio no pesado sobre todas las orientaciones y separaciones posibles entre las moléculas de las especies i y k .

Para evaluar la ecuación (2.16) es necesaria la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones. Puesto que no existe una expresión analítica para esa función en todo el rango de la integral definida en la ecuación (2.16), se ha utilizado la ecuación de Müller y Gubbins [83] para la integral de asociación. Estos autores han evaluado (2.16) numéricamente utilizando un conjunto de simulaciones moleculares de un sistema de moléculas esféricas Lennard-Jones con un punto asociante definido mediante la ecuación (2.4) en una determinada geometría: $\sigma_{HB} = 0.2\sigma_{LJ}$ y $b = 0.4\sigma_{HB}$. Se puede demostrar

que la integral (2.16) se expresa del siguiente modo en el caso de un fluido puro:

$$\Delta_{AB} = 4\pi \exp \left[\frac{\epsilon_{AB}^{HB}}{k_B T} \right] k_{HB} I \quad (2.22)$$

donde k_{HB} es el volumen de asociación y la integral I para la geometría elegida se expresa en unidades reducidas de la forma:

$$I = \frac{1}{3.84} \int_{0.6}^{1.0} g^{LJ}(r^*) (r^* - 0.4) (1 - r^*)^2 r^* dr^* \quad (2.23)$$

La integral (2.18) se ha ajustado a una expresión analítica empírica de la temperatura y densidad de segmento reducidas, T^* y ρ^* :

$$I = \frac{1}{3.84 \cdot 10^4} \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^4 a_{ij} (\rho^*)^i (T^*)^j \quad (2.24)$$

donde a_{ij} es un conjunto de constantes resultado del ajuste. Los valores de a_{ij} así como el resto de detalles se pueden encontrar en el apéndice A.

Extensión a sistemas multicomponentes: reglas de mezcla

Como se ha visto en la sección anterior, la SAFT está escrita explícitamente para sistemas multicomponentes, lo que la hace fácilmente aplicable sin la necesidad de introducir términos *ad hoc* adicionales. Sin embargo no todas las contribuciones de la ecuación (2.5) presentan esta propiedad, por lo que a continuación se considera en detalle la generalización de cada término.

La contribución del término ideal a la energía libre para mezclas, A^{ideal} , es exacta y no precisa ningún tipo de modificación. El término debido a las interacciones dispersivas del fluido Lennard-Jones, A^{LJ} , se debe extender para describir el comportamiento de mezclas ya que su expresión, obtenida por Johnson *et al.* [86], es válida únicamente para el caso de fluidos puros. En esta tesis se ha utilizado el procedimiento más sencillo y usual en la literatura: la teoría de disoluciones conformes [7]. Para ello se han usado las reglas de mezcla de van der Waals que permiten aproximar la energía libre de una mezcla de esferas Lennard-Jones por la energía libre de un fluido puro hipotético con parámetros σ_m y ϵ_m dependientes de la composición de la mezcla. Esta aproximación ha sido ampliamente utilizada en la literatura para este tipo de sistemas y ha demostrado un acuerdo excelente con trabajos de simulación molecular [89-92]. Las reglas de mezcla van der Waals para la *Soft-SAFT* se escriben de la forma:

$$\sigma_m^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sigma_{ij}^3 \quad (2.25)$$

$$\epsilon_m \sigma_m^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (2.26)$$

donde n es el número de componentes de la mezcla e y_i es la fracción molar de los segmentos que forman el componente i . Puesto que la variable termodinámica de interés es la fracción molar de cadenas x_i de la especie i , las reglas de mezcla se expresan:

$$\sigma_m^3 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j x_i x_j \sigma_{ij}^3}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j x_i x_j} \quad (2.27)$$

$$\epsilon_m \sigma_m^3 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j x_i x_j} \quad (2.28)$$

Las ecuaciones (2.22) y (2.23) expresan el tamaño de segmento y la energía de dispersión del fluido hipotético, σ_m y ϵ_m , como funciones de la longitud de cadena de cada componente, m_i , la fracción molar de cadenas, x_i , y los parámetros moleculares entre los componentes de la mezcla, σ_{ij} y ϵ_{ij} . Para obtener las ecuaciones (2.22) y (2.23) se ha utilizado la relación existente entre la fracción molar de segmento y la de cadena:

$$y_i = \frac{m_i x_i}{\sum_{j=1}^n m_j x_j} \quad (2.29)$$

Los términos de formación de cadena, A^{cad} , y de asociación, A^{soc} , son válidos para mezclas y por lo tanto no requieren extensión alguna. Sin embargo sus expresiones incluyen la función de distribución radial de una mezcla de esferas Lennard-Jones, $g_{ij}^{LJ}(r_{ij})$. Al no disponer de ninguna expresión teórica se han usado reglas de mezcla para resolver las ecuaciones (2.10), (2.13) y (2.16). Como en el caso del fluido de referencia Lennard-Jones, se han utilizado las reglas de van der Waals para aproximar la función de distribución radial de un sistema multicomponente de la forma:

$$g_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = g_0^{LJ}(r_{ij}^*; \rho_m^*, T_m^*) \quad (2.30)$$

donde el subíndice 0 denota la función de distribución radial de un fluido puro hipotético con $r_{ij}^* = r_{ij}/\sigma_m$, $T_m^* = k_B T/\epsilon_m$ y $\rho_m^* = \rho \sigma_m^*$. Los parámetros moleculares de este fluido, σ_m y ϵ_m , vienen dados por las ecuaciones (2.22) y (2.23).

Para completar la extensión al caso de mezclas es necesario especificar la relación que existe entre los parámetros moleculares de la mezcla, σ_{ij} y ϵ_{ij} , y los de sus componentes puros, σ_{ii} y ϵ_{ii} . En este trabajo se han utilizado las reglas de combinación generalizadas de Lorentz-Berthelot [7]:

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.31)$$

$$\epsilon_{ij} = \xi_{ij} \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (2.32)$$

Los parámetros η_{ij} y ξ_{ij} se tratan como ajustables para obtener la descripción óptima de los sistemas estudiados correlacionando determinadas propiedades de las mezclas. Existen sin embargo, sistemas en los que las reglas de Lorentz-Berthelot ($\eta_{ij} = 1$ y $\xi_{ij} = 1$) predicen el comportamiento de las mezclas sin necesidad de ajuste alguno, una vez que los parámetros moleculares de los componentes puros se han especificado.

2.3.1 Extensión de la *Soft-SAFT* con fluido de referencia de dímeros

La ecuación *Soft-SAFT* utiliza la teoría de perturbaciones de primer orden para describir la termodinámica de cadenas Lennard-Jones. En este nivel de aproximación, la estructura de la cadena se describe a través de la función de distribución de segmentos contiguos. Esto quiere decir que el primer orden únicamente tiene en cuenta la conectividad entre segmentos consecutivos. Por esta razón las predicciones de la SAFT empeoran conforme aumenta la longitud de la cadena considerada.

Otro camino alternativo al uso de órdenes superiores de la teoría de perturbaciones es utilizar información estructural en la energía libre de Helmholtz a través de un fluido de referencia de dímeros, en lugar de uno de segmentos [53, 54]. Johnson [57] ha extendido el uso de este procedimiento al caso de cadenas Lennard-Jones. Este autor ha obtenido las predicciones de esta nueva versión para cadenas Lennard-Jones con diferentes longitudes y en condiciones supercríticas. Los resultados se han comparado con los obtenidos mediante simulación molecular encontrando un excelente acuerdo entre ambos. Sin embargo no existe en la literatura ningún estudio que prediga el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de cadenas Lennard-Jones mediante la versión de dímeros. Esta comparación es muy importante ya que bajo condiciones subcríticas las predicciones de la teoría son muy sensibles a las aproximaciones efectuadas. Esto es así debido esencialmente a que una pequeña modificación en el potencial químico y/o en la presión tiene un efecto muy grande sobre el equilibrio de fases, al contrario de lo que sucede a condiciones supercríticas.

En este trabajo se han utilizado las ecuaciones propuestas por Johnson para obtener el equilibrio líquido-vapor del sistema de cadenas Lennard-Jones. Además se ha extendido la *Soft-SAFT* para la descripción de mezclas binarias mediante el fluido de referencia de dímeros. A continuación se expone brevemente la contribución de Johnson y la extensión al caso de mezclas llevada a cabo en esta memoria [58].

SAFT-D para cadenas puras Lennard-Jones

Las modificaciones introducidas en la SAFT para incorporar información estructural de la cadena [53, 54] se basan en la idea de utilizar como fluido de referencia un sistema formado por una cadena de s monómeros en lugar del fluido esférico (monómero) que se emplea en la SAFT original. Se puede demostrar que la energía libre de Helmholtz de un sistema puro de cadenas Lennard-Jones de m segmentos se escribe de la forma:

$$A = A^{ref} - N_c k_B T \ln y_{(m)}^{LJ}(1 \dots m) \quad (2.33)$$

donde A^{ref} es la energía libre de Helmholtz del fluido de referencia, en este caso un sistema de esferas Lennard-Jones, e $y_{(m)}^{LJ}(1 \dots m)$ es la función de correlación de m cuerpos del fluido de referencia cuando la configuración de la cadena de m segmentos adopta las posiciones y configuraciones dadas por $(1 \dots m)$. La ecuación (2.28) es el orden cero de la teoría propuesta por Stell y Zhou [93–95] para el estudio de fluidos iónicos. Se ha demostrado que esta teoría proporciona resultados idénticos que la teoría de perturbaciones termodinámica de Wertheim para el caso de dímeros ($m = 2$). La ecuación (2.28) se puede generalizar al caso en el que el fluido de referencia está compuesto por cadenas de longitud s , en lugar de segmentos [57]. Conceptualmente esto supone iniciar la formación de la cadena desde un fluido de cadenas asociantes con s segmentos y aplicar el límite de asociación infinita para obtener una cadena de longitud m . Siguiendo esta nomenclatura y asumiendo que m es un múltiplo entero de s , la ecuación anterior se puede reescribir de la forma:

$$A = A^{ref} - N_c k_B T \ln y_{(m)}^{LJ}(1 \dots s, s + 1 \dots 2s, \dots m) \quad (2.34)$$

La figura 2.3 muestra de forma esquemática la formación de una cadena Lennard-Jones utilizando la teoría de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita. En 2.3(a) se ha utilizado un fluido de referencia de esferas Lennard-Jones (SAFT de monómeros) y en 2.3(b) uno de dímeros Lennard-Jones (SAFT-D).

La ecuación (2.29) es el punto de partida para obtener la expresión de la energía libre de Helmholtz de una cadena Lennard-Jones utilizando un fluido de referencia de dímeros. Johnson [57] ha demostrado que la ecuación (2.29) se puede expresar como:

$$A = A^{ref} + N_c k_B T \left(1 - \frac{m}{s}\right) \ln g_{ee}^{ref}(\sigma) \quad (2.35)$$

donde $g_{ee}^{ref}(\sigma)$ es la función de distribución entre los sitios finales del fluido de referencia (cadenas con m/s segmentos de longitud). La expresión (2.30), aunque general, únicamente se puede utilizar de forma sencilla para el caso $s = 2$, es decir, si el fluido de referencia es un sistema de dímeros. Para $s > 2$, el uso de (2.30) requiere el conocimiento de funciones de distribución de pares de cadenas formadas por mayor número de monómeros. Esto implica obtener estas propiedades mediante simulación molecular en una amplia región del diagrama de fases, ya que hoy en día no se dispone de procedimientos alternativos. Este cálculo resulta muy costoso desde el punto de vista computacional, por lo que no es práctico en estos casos. Para $s = 2$, la energía libre de Helmholtz se puede escribir como:

$$A = A^{ref} + N_c k_B T \left(1 - \frac{m}{2}\right) \ln g_{ee}^{LJD}(\sigma) \quad (2.36)$$

donde $g_{ee}^{LJD}(\sigma)$ denota la función de distribución entre los segmentos finales de dos dímeros evaluada a la distancia de contacto. Johnson [57] ha llevado a cabo un extensivo estudio

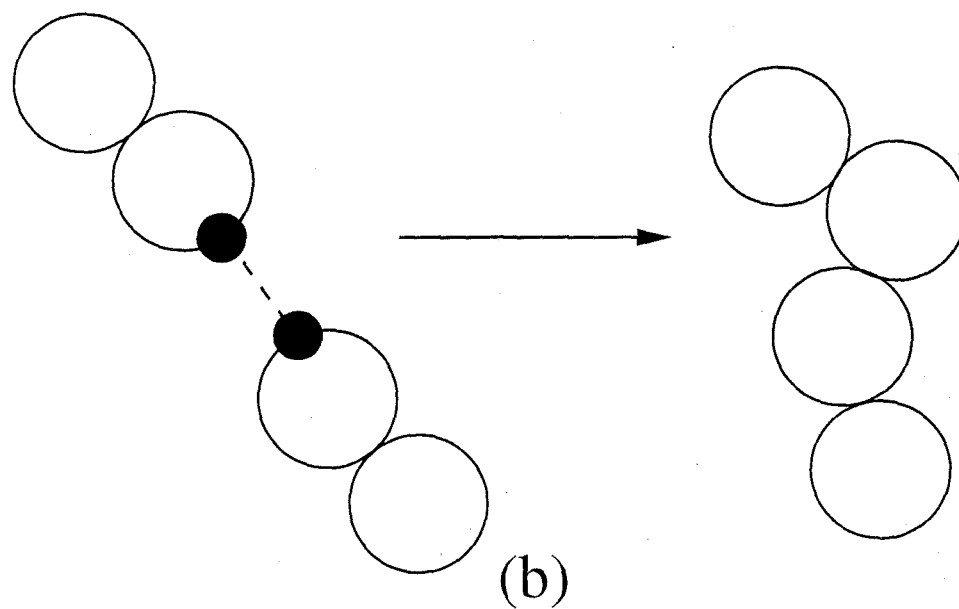
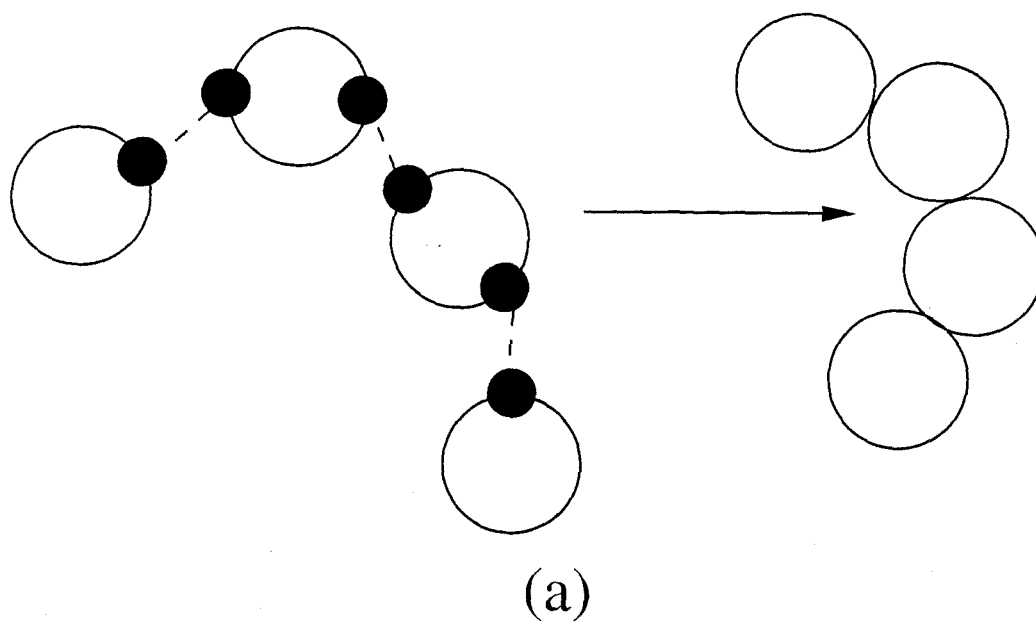


Figura 2.3: Representación de la formación de una cadena mediante la teoría de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita utilizando (a) un fluido de referencia de monómeros y (b) uno de dímeros.

mediante simulación de un sistema puro de dímeros Lennard-Jones para obtener una expresión analítica de la función $g_{ee}^{LJD}(\sigma)$ en un amplio rango de temperaturas y densidades de segmento reducidas ($1 \leq T^* \leq 6.0$ y $0.1 \leq \rho^* \leq 1.0$). La expresión final obtenida al ajustar a los resultados de simulación es de la forma:

$$g_{ee}^{LJD}(\sigma) = g_{ee,0}^{LJD}(\sigma) + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 c_{ij}(\rho^*)^i (T^*)^{1-j} \quad (2.37)$$

donde $g_{ee,0}^{LJD}(\sigma)$ es la función de correlación en el límite de bajas densidades, que se puede escribir como:

$$g_{ee,0}^{LJD}(\sigma) = \sum_{i=1}^7 a_i (T^*)^{1-i} \quad (2.38)$$

donde a_i y c_{ij} es el conjunto de parámetros ajustables obtenidos (ver el apéndice A). Para completar el cálculo de la energía libre de exceso de Helmholtz debido a la formación de cadenas es necesario obtener la energía libre del fluido de referencia. Puesto que las predicciones de la SAFT de monómeros proporcionan excelentes resultados para el caso de dímeros, se puede utilizar con confianza dicha expresión para el fluido de referencia. De este modo la energía libre de exceso de Helmholtz del término de cadena se puede expresar como:

$$A^{cad} = -\frac{m}{2} N_c k_B T \ln g^{LJ}(\sigma) + N_c k_B T \left(1 - \frac{m}{2}\right) \ln g_{ee}^{LJD}(\sigma) \quad (2.39)$$

La ecuación (2.34) constituye la contribución de cadena de la SAFT-D para sistemas puros. Esta expresión ha sido utilizada en esta tesis para la obtención del equilibrio líquido-vapor de cadenas Lennard-Jones puras de diferentes longitudes.

Extensión de la *Soft-SAFT-Dímeros* para mezclas

La extensión de la teoría expuesta en la sección anterior se puede llevar a cabo de forma similar a como se realiza en el caso de la SAFT para monómeros [28–30]. Sin embargo, se debe proceder cuidadosamente para que sea lo más general posible. La extensión para fluidos de referencia de dímeros presentada en la sección anterior es únicamente válida para cadenas con más de dos segmentos³. Así por ejemplo, en mezclas en las que uno de los componentes tenga una longitud de cadena inferior a dos no es posible aplicar directamente la expresión (2.34).

En este trabajo se ha extendido la SAFT con fluido de referencia de dímeros para sistemas multicomponentes expresando la energía libre de exceso de Helmholtz de formación de una mezcla de cadenas de la forma:

³La ecuación (2.34) es estrictamente válida para cadenas que contengan un número de segmentos que sea factor de la longitud de cadena. En el caso de que esto no ocurra se ha demostrado que la expresión continúa siendo válida como fórmula de interpolación, como ocurre en el caso de la SAFT de monómeros.

$$A^{cad} = \sum_{i=1}^n A_i^{cad} \quad (2.40)$$

donde A_i^{cad} es la cantidad de energía de Helmholtz para formar las cadenas tipo i en la mezcla de n componentes. Dependiendo de las longitudes de cada especie se utiliza la versión de monómeros o la de dímeros (ecuaciones (2.10) y (2.34) respectivamente). Por lo tanto, A_i^{cad} se puede expresar sintéticamente mediante la expresión siguiente:

$$A_i^{cad} = \begin{cases} N_c k_B T x_i (1 - m_i) \ln g^{LJ}(\sigma_{ii}) & \text{si } m_i < 2 \\ N_c k_B T x_i \left[-\frac{m_i}{2} \ln g^{LJ}(\sigma_{ii}) + \left(1 - \frac{m_i}{2}\right) \ln g_{ee}^{LJD}(\sigma_{ii}) \right] & \text{si } m_i \geq 2 \end{cases} \quad (2.41)$$

Se puede demostrar que la ecuación (2.36) está correctamente definida y es continua para el caso $m_i = 2$.

Las ecuaciones (2.35) y (2.36) constituyen la extensión de la *Soft-SAFT* al caso de dímeros. Estas ecuaciones se han utilizado a lo largo del presente trabajo para describir sistemas modelos y reales [58].

2.4 Extensión de la SAFT para cadenas ramificadas

Se observa experimentalmente que la presión de un alcano ramificado es menor que la de uno lineal a las mismas condiciones termodinámicas de temperatura y densidad. Además, la presión disminuye más cuando el número de ramificaciones aumenta. En el caso del equilibrio de fases, los alcanos ramificados presentan una región de coexistencia líquido-vapor más pequeña y una temperatura crítica inferior que la de sus isómeros lineales correspondientes. Aunque este efecto no es importante en el cálculo de algunas propiedades termodinámicas de alcanos cortos o poco ramificados, su efecto se hace más notable para cadenas más largas.

Actualmente no existe ninguna ecuación de estado tradicional capaz de predecir el comportamiento de cadenas ramificadas de forma cualitativa, ni siquiera diferenciar de forma específica el comportamiento de los diferentes isómeros de hidrocarburos. Tampoco este tipo de sistemas han sido estudiados de manera rigurosa y sistemática desde un punto de vista mecánico-estadístico.

La ecuación de estado *Soft-SAFT* describe explícitamente, en primer orden de perturbaciones, una las características más importantes de la arquitectura de una cadena molecular: la conectividad de los segmentos, que representan las ligaduras topológicas y la flexibilidad interna de la molécula. Por esta razón quizás la *Soft-SAFT* puede aportar alguna luz sobre este tipo de sistemas.

La teoría de Wertheim de primer orden no es capaz de describir la termodinámica de cadenas ramificadas. Esto es debido esencialmente a que la energía libre del sistema depende únicamente del número de segmentos presentes, y no de como éstos se unen

para formar la cadena. Esta visión simplificada del sistema es una consecuencia directa de considerar solamente la energía de formación de enlaces entre segmentos consecutivos. En este nivel de aproximación, la energía necesaria para formar una cadena completa compuesta por m segmentos se expresa como $(m - 1)$ veces la energía de formación de un enlace, independientemente de la posición de los segmentos (ver la ecuación de formación de cadenas en las secciones anteriores). Esta es la razón por la que en el primer orden únicamente aparece la función de distribución de dos cuerpos. Esta descripción es muy adecuada para cadenas lineales en las que las uniones entre diferentes pares de segmentos son prácticamente equivalentes a lo largo de la cadena. Sin embargo, esto no es cierto en el caso de una cadena ramificada en la que existen segmentos que no son equivalentes, como el punto de articulación y los segmentos adyacentes, que se comportan de forma diferente a como lo hacen los que se encuentran en los brazos de la cadena. Obviamente, siempre es posible utilizar la ecuación en su forma actual y obtener parámetros moleculares *efectivos* ajustando a los datos experimentales. Esto permite describir el comportamiento de cadenas ramificadas, aunque los parámetros pierden gran parte de su significado físico. Es necesario por lo tanto introducir de algún modo información estructural en la teoría.

El segundo orden de perturbaciones de Wertheim permite, de forma muy simplificada, describir propiedades de la cadena como la forma en que los segmentos se unen. Para ello es necesario considerar las correlaciones entre tres cuerpos, lo que supone conocer la función de distribución de tres esferas duras. Se pueden obtener descripciones más detalladas para la energía libre del sistema sin más que aplicar el formalismo de Wertheim teniendo en cuenta las correlaciones de orden superior. Sin embargo esto es completamente inviable en la actualidad debido a la falta de información de funciones de distribución de tres o más cuerpos, incluso para el potencial de esfera dura. Pese a que el segundo orden de perturbaciones supone un avance respecto al primero, no es posible aplicarlo directamente a una cadena ramificada, ya que a este nivel únicamente se tienen en cuenta las correlaciones de tres partículas. La idea fundamental desarrollada en el presente trabajo permite describir cadenas ramificadas mediante la teoría de Wertheim haciendo uso, de forma combinada, de las versiones de primer y segundo orden.

Müller y Gubbins [37] han realizado un estudio en el que obtienen las propiedades termodinámicas y estructurales de fluidos de esfera dura triatómicos y tetraatómicos mediante simulación molecular y dos teorías de fluidos asociantes aplicadas a cadenas: la teoría de Zhou y Stell [93-95] y la SAFT. Phan *et al.* [38] han derivado una nueva versión de la SAFT utilizando el segundo orden de perturbaciones de la teoría de Wertheim y han obtenido una ecuación diferente a la propuesta originalmente por Wertheim [26]. En ambos trabajos los resultados obtenidos, aunque satisfactorios, no suponen un avance sustancial en la consecución de una ecuación de estado para cadenas ramificadas. Aunque Müller y Gubbins obtienen las propiedades de fluidos triatómicos y tetraatómicos con diferentes configuraciones mediante simulación, no proponen una ecuación general. Por su parte, Phan *et al.* se limitan a presentar una ecuación para moléculas en forma de estrella, cuya forma funcional es demasiado compleja para su utilización práctica.

La versión utilizada por Müller y Gubbins (ecuación derivada originalmente por Wertheim) describe una mezcla de cadenas polidispersa con una longitud de cadena media \bar{m} , mientras que la propuesta por Phan *et al.* es una ecuación para un sistema de cadenas monodisperso con longitud fija m . En un trabajo anterior, Chapman *et al.* [75] han demostrado que en el primer orden de teoría de perturbaciones la ecuación de estado de una mezcla polidispersa es idéntica a la obtenida para un fluido de cadenas monodisperso con longitud de cadena \bar{m} . Sin embargo, como han mostrado Phan *et al.*, en el caso del segundo orden la ecuación propuesta por estos autores y la de Wertheim son diferentes, aunque las predicciones numéricas son prácticamente idénticas.

La versión modificada de la ecuación de estado SAFT para cadenas ramificadas, denominada SAFT-B (del inglés, SAFT-Branched) y que ha sido desarrollada en esta tesis, se basa en los trabajos de Wertheim [26], Müller y Gubbins [38] y Phan *et al.* [37]. La teoría utiliza el primer orden de perturbaciones para describir los segmentos que forman parte de los brazos y el segundo orden para el segmento de articulación. Esta teoría modela de manera sencilla el hecho de que los segmentos próximos al punto de articulación tienen una menor movilidad que el resto y por lo tanto presentan un comportamiento diferente al de los brazos. Las características más relevantes del modelo propuesto se resumen en los siguientes puntos:

1. La cadena ramificada está formada por segmentos esféricos que se modelan mediante el potencial de interacción de esfera dura con diámetro σ .
2. La longitud de enlace entre los diferentes segmentos que forman la cadena es igual al diámetro de los mismos, $l = \sigma$.
3. El segmento que une las diferentes ramas de la cadena se denomina segmento o punto de articulación. El resto de segmentos forman los denominados brazos de la cadena. En el modelo propuesto en este trabajo las cadenas tienen tres brazos. Cada brazo está compuesto por m_1 , m_2 y m_3 segmentos respectivamente. De este modo el número total de segmentos es $m = 1 + m_1 + m_2 + m_3$, tal y como se muestra en la figura 2.4.
4. El segmento de articulación se une con los tres brazos mediante enlaces rígidos, formando ángulos de 120 grados cada uno (ver figura 2.4).
5. Los segmentos que forman los brazos de la cadena están unidos mediante enlaces completamente flexibles.
6. Las interacciones atractivas entre los segmentos que forman las cadenas se tienen en cuenta mediante una energía libre de Helmholtz de campo medio del tipo van der Waals.

Existe una diferencia importante entre el nuevo modelo propuesto y el que se ha presentado en las secciones anteriores de este capítulo: ahora las cadenas están formadas por

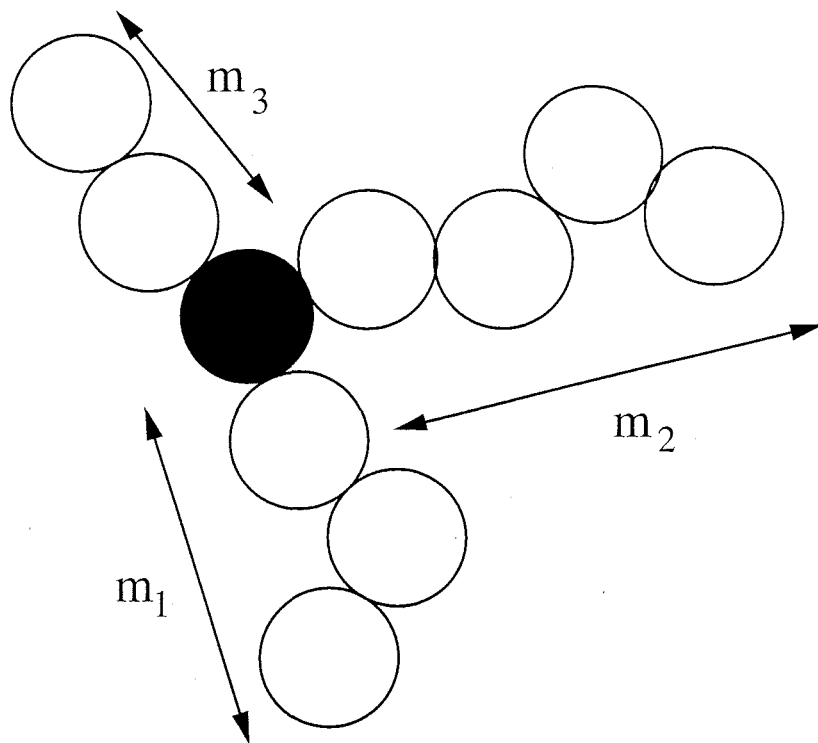


Figura 2.4: Vista bidimensional del modelo molecular de una cadena ramificada con tres brazos (segmentos claros) y un punto de articulación (segmento oscuro). El segmento de articulación está rígidamente enlazado a los brazos, con un ángulo de enlace de 180 grados. Los enlaces entre los segmentos de los brazos son completamente flexibles. Los segmentos, de tamaño σ , interactúan mediante el potencial de esfera dura. El número total de segmentos viene dado por $m = 1 + m_1 + m_2 + m_3$.

monómeros que interactúan a través del potencial de esfera dura. Se ha decidido utilizar este modelo más simplificado porque no se dispone de la función de distribución de tres esferas Lennard-Jones, necesaria para introducir el segundo orden de perturbaciones. Para describir el equilibrio líquido-vapor es imprescindible considerar de forma explícita las interacciones atractivas en el modelo. Por esta razón se ha incluido un término de campo medio, tipo van der Waals, en la energía libre del sistema.

La energía libre de Helmholtz de un sistema de cadenas ramificadas viene dada por:

$$A = A^{ideal} + A^{hs} + A^{cad} + A^{mf} \quad (2.42)$$

donde A^{ideal} es la contribución ideal, A^{hs} tiene en cuenta la energía debida a la presencia de los segmentos, A^{cad} es la contribución debida a la formación de la cadena y A^{mf} es un término de campo medio tipo van der Waals. Los términos A^{ideal} , A^{hs} y A^{mf} tienen la misma forma que en el caso de cadenas lineales, por lo que se describen aquí de forma resumida. El término A^{cad} tiene en cuenta de forma explícita la formación de cadenas ramificadas. Esta contribución, desarrollada en el presente trabajo, se comenta con mayor detalle.

El término ideal toma la misma forma que en el caso de cadenas Lennard-Jones, descrito en la sección 2.3 del presente capítulo. El término de segmento de esferas duras, A^{hs} , de un sistema con n componentes se expresa mediante la energía libre de Helmholtz propuesta por Boublík [96] y Mansoori *et al.* [97]:

$$A^{hs} = N_c k_B T \frac{6}{\pi \rho_c} \left[\left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^2} \right] \quad (2.43)$$

donde N_c es el número de cadenas presentes en el sistema, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, ρ_c la densidad del sistema, y las magnitudes ξ_i ($i = 0, 1, 2, 3$) se expresan como:

$$\xi_j = \frac{\pi \rho_c}{6} \sum_{i=1}^n x_i m_i (\sigma_{ii})^j \quad (2.44)$$

donde ρ_c es la densidad de cadenas de la mezcla y la suma sobre i se extiende para cada componente de la mezcla, siendo x_i la fracción molar, m_i la longitud de cadena y σ_{ii} el tamaño de segmento. En el caso de un sistema monocomponente, como el estudiado en este trabajo, se cumple:

$$\xi_0 = \frac{\pi}{6} m \rho_c \quad (2.45)$$

$$\xi_1 = \frac{\pi}{6} m \rho_c \sigma \quad (2.46)$$

$$\xi_2 = \frac{\pi}{6} m \rho_c \sigma^2 \quad (2.47)$$

$$\xi_3 = \frac{\pi}{6} m \rho_c \sigma^3 \quad (2.48)$$

Utilizando las ecuaciones (2.40)-(2.43), la expresión (2.38) de la energía libre de exceso de Helmholtz de esferas duras toma la forma:

$$A^{hs} = N_c k_B T m \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \quad (2.49)$$

con m la longitud de la cadena.

El término que describe las interacciones atractivas entre segmentos, A^{mf} , se expresa como un campo medio tipo van der Waals que toma la forma:

$$A^{mf} = -N_c m \epsilon_{mf} \eta \quad (2.50)$$

donde ϵ_{cm} es la energía de interacción asociada al campo medio.

La energía libre de exceso de Helmholtz de formación de las cadenas ramificadas se ha obtenido haciendo uso de la teoría de perturbaciones de Wertheim, tanto de primer como de segundo orden. En este trabajo, la energía libre se expresa mediante la suma de dos

contribuciones, una debida a la formación de los brazos flexibles y su unión con el resto de la cadena, y otra a la creación del punto de ramificación con enlace rígido. La expresión de dicha energía se escribe como:

$$A^{cad} = A^{braz} + A^{art} \quad (2.51)$$

donde A^{braz} y A^{art} representan las energías libres de exceso debidas a la formación de brazos y del punto de articulación respectivamente.

Para obtener la ecuación de estado se ha calculado la energía libre de exceso de Helmholtz de formación de la cadena en dos etapas. En primer lugar se ha calculado la energía necesaria para formar la unión entre el segmento de articulación y tres segmentos, el primero de cada brazo de la cadena, tal y como se indica en la figura 2.5. Para ello se ha utilizado la teoría de Wertheim en segundo orden. En una segunda etapa se ha obtenido la energía libre correspondiente a la formación de los tres brazos de la cadena y su unión con el tetrámero de articulación, como aparece en la figura 2.5. La energía libre en este caso viene descrita por el primer orden de teoría de perturbaciones. La energía total necesaria para la formación de la cadena completa se expresa como la suma de las dos contribuciones que aparecen en la ecuación (2.46).

La contribución A^{art} tiene en cuenta, como se ha mencionado anteriormente, la formación del tetrámero de articulación (ver figura 2.3). Los tres enlaces son rígidos de modo que el ángulo formado por cada rama consecutiva es 120 grados. Para ello se ha utilizado el segundo orden de perturbaciones de Phan et al. [38]. A^{art} se expresa de la forma:

$$A^{art} = A_{TPT1}^{art} + A_{TPT2}^{art} \quad (2.52)$$

donde A_{TPT1}^{art} y A_{TPT2}^{art} son las energías libres de exceso de formación del tetrámero de articulación en primer y segundo orden respectivamente. El término de primer orden depende sólo del número de segmentos, $m = 3$, y se expresa como:

$$A_{TPT1}^{art} = N_c k_B T (1 - m) \ln g_{hs}(\sigma) \quad (2.53)$$

En esta memoria se ha utilizado la expresión de Boublík [96] para la función de distribución radial de pares de esferas duras evaluada a la distancia de contacto, $l = \sigma$:

$$g_{hs}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + 2 \left(\frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \right)^2 \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (2.54)$$

donde σ_{ij} es el tamaño de segmento asociado a la interacción $i - j$ y las funciones ξ_0 , ξ_1 , ξ_2 y ξ_3 vienen dadas por la expresión (2.39). En el caso de un sistema con un único componente, y haciendo uso de las ecuaciones (2.40)-(2.43), (2.49) toma la forma:

$$g_{hs}(\sigma) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.55)$$

η es la fracción de empaquetamiento de esferas ($\eta = \xi_3$ para un sistema puro) definida

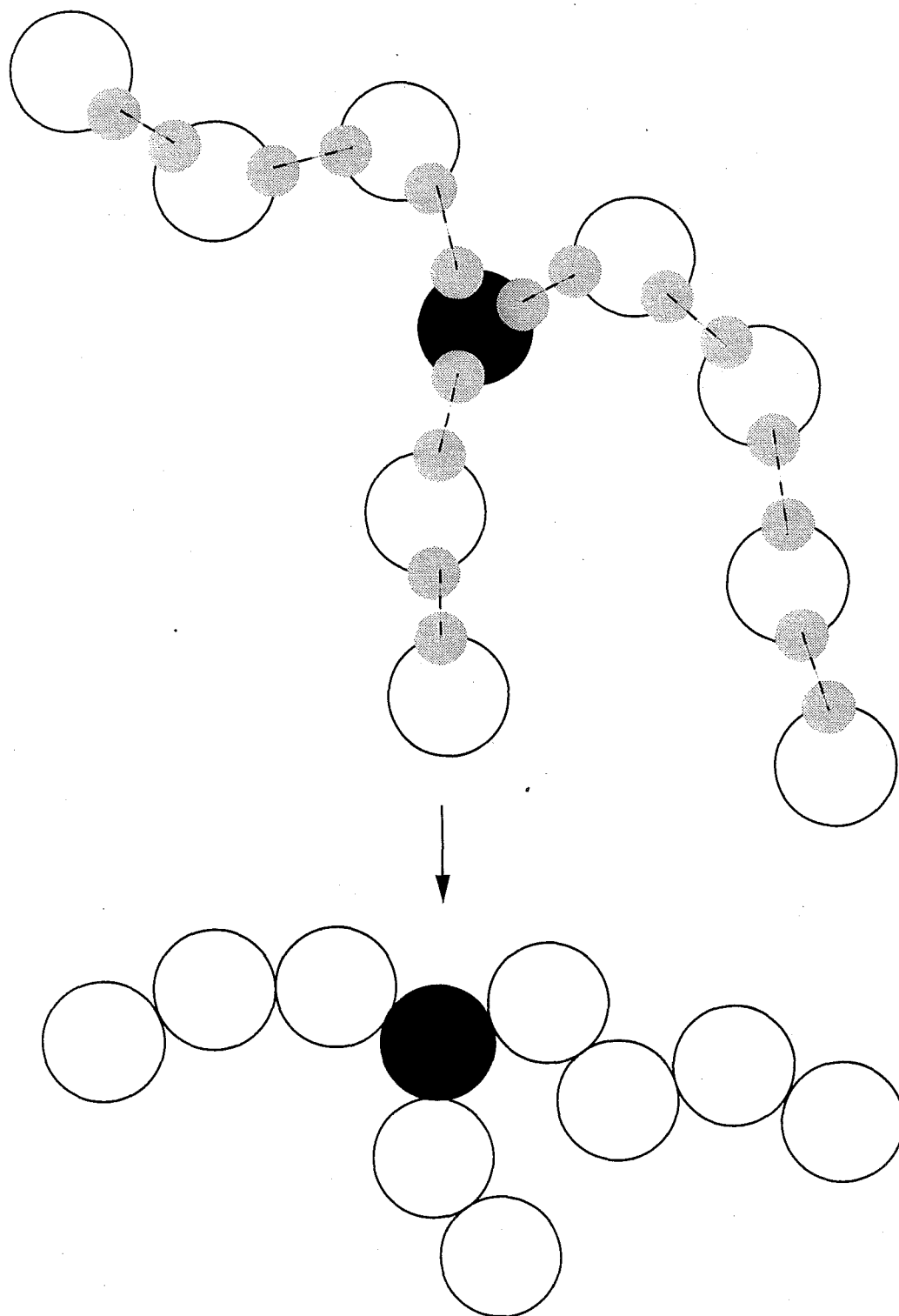


Figura 2.5: Representación de la formación de una cadena ramificada utilizando el primer y segundo orden de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita. Los segmentos claros pertenecen a los brazos de la cadena (enlaces completamente flexibles) y el oscuro (enlazado rígidamente, 180 grados, al resto de la cadena) representa el segmento de articulación.

como:

$$\eta = \frac{\pi}{3}\rho_c\sigma^3 = \frac{\pi}{3}m\rho\sigma^3 = mb\rho \quad (2.56)$$

con $b = \pi/6\sigma^3$ es volumen del segmento.

A_{TPT2}^{art} , que describe el segundo término de la energía libre definida en la ecuación (2.46) viene descrito, en la versión de Phan *et al.* [38], mediante la ecuación:

$$A_{TPT2}^{art} = -N_c k_B T \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{1+4\lambda}} \left[\left(\frac{1+\sqrt{1+4\lambda}}{2} \right)^m - \left(\frac{1-\sqrt{1+4\lambda}}{2} \right)^m \right] \right\} \quad (2.57)$$

donde λ es un parámetro introducido en la teoría que depende de la geometría de la molécula y de la densidad. En el caso de enlaces rígidos toma la forma:

$$\lambda = \frac{g_{hs}^{(3)}(\sigma, \sigma, u)}{[g_{hs}(\sigma)]^2} - 1 \quad (2.58)$$

La función u se define como $2\sigma \sin(\omega/2)$, siendo ω el ángulo de enlace y $g_{hs}^{(3)}(\sigma, \sigma, u)$ es la función de distribución de tres esferas tangentes dos a dos cuyos segmentos extremos forman un ángulo ω . En el caso de cadenas completamente flexibles, λ se obtiene promediando la expresión (2.53) al integrar con respecto a ω para todos los valores posibles compatibles con la geometría de la molécula:

$$\lambda_{flex} = \frac{2}{3} \int_{-1}^{1/2} \left\{ \frac{g_{hs}^{(3)}(\sigma, \sigma, u)}{[g_{hs}(\sigma)]^2} - 1 \right\} du \quad (2.59)$$

En el presente trabajo se ha utilizado únicamente la ecuación (2.53) correspondiente a enlaces rígidos para así modelar el punto de articulación. Para obtener una descripción lo más exacta posible es necesario conocer de forma precisa la función de distribución de tres esferas duras en la geometría de contacto anteriormente mencionada. Hasta hace poco tiempo era difícil disponer de datos fiables de este tipo de propiedades. Recientemente, Attard y Stell [98] han obtenido una expresión para $g_{hs}^{(3)}(\sigma, \sigma, u)$ utilizando la relación de cierre de Percus-Yevick para resolver la ecuación integral de Ornstein-Zernike en la aproximación de triplete (PY3) [99]:

$$g_{hs}^{(3)}(\sigma, \sigma, u) = g_{hs}(\sigma)g_{hs}(\sigma)g_0(\sigma, \sigma, u) \quad (2.60)$$

donde g_0 es una función de distribución de tres cuerpos definida en la relación anterior. Los valores obtenidos por Attard y Stell [99] se encuentran en la literatura en forma tabular. Müller y Gubbins [37] han propuesto una forma funcional para g_0 , dependiente de la fracción de empaquetamiento, que se expresa como:

$$g_0 = \frac{1 + a\eta + b\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.61)$$

Las constantes a y b dependen del ángulo de enlace. Los valores se encuentran detallados en el trabajo de Müller y Gubbins [37]. Los resultados de simulación obtenidos por Attard y Stell [98] y por Müller y Gubbins [100] demuestran que la aproximación PY3 [99] proporciona resultados muy satisfactorios, incluso para altas densidades. La expresión (2.56) es válida en el rango $0 \leq \eta \leq 0.47$.

Se puede demostrar que λ es pequeño en comparación con la unidad. Si esto es así, el cociente $(1 - \sqrt{1 + 4\lambda}) / (1 + \sqrt{1 + 4\lambda})$ es también pequeño, lo que permite aproximar la expresión (2.52) de forma muy exacta como:

$$A_{TPT_2}^{art} = -N_c k_B T \ln \left\{ \frac{(1 + \sqrt{1 + 4\lambda})^m}{2^m \sqrt{1 + 4\lambda}} \right\} \quad (2.62)$$

Puesto que A^{art} describe la estructura del tetrámero de articulación, $m = 4$ en la ecuación (2.48) y $m = 3$ en (2.52) y (2.57).

La contribución debida a la formación de los brazos de la cadena viene dada por A^{braz} en la ecuación (2.46). Esta contribución se describe adecuadamente mediante la teoría de perturbaciones de primer orden. Si las cadenas están formadas por m segmentos, con m_1 segmentos en el primer brazo, m_2 en el segundo y m_3 en el tercero, obviamente se tiene que $m = 1 + m_1 + m_2 + m_3$. La energía libre debida a los enlaces formados en los tres brazos y la unión de éstos al tetrámero de articulación se expresa como la suma de la energía de formación de cada brazo i , $(1 - m_i)N_c k_B T \ln g_{hs}(\sigma)$, con $i = 1, 2, 3$:

$$A^{braz} = (3 - m_1 - m_2 - m_3)N_c k_B T \ln g_{hs}(\sigma) \quad (2.63)$$

La energía libre de Helmholtz debida a la formación de la cadena completa, dada por la ecuación (2.46), se obtiene sumando las contribuciones (2.48), (2.57) y (2.58):

$$A^{cad} = (1 - m)N_c k_B T \ln g_{hs}(\sigma) - N_c k_B T \ln \left\{ \frac{(1 + \sqrt{1 + 4\lambda})^3}{8\sqrt{1 + 4\lambda}} \right\} \quad (2.64)$$

La ecuación resultante expresa A^{cad} mediante dos términos: el primero tiene en cuenta la formación de cadena y la conectividad de los segmentos que la forman, y constituye la SAFT en primer orden de teoría de perturbaciones. El segundo término tiene en cuenta que el punto de articulación está enlazado rígidamente a los primeros segmentos de cada brazo.

La ecuación (2.59) es fácilmente generalizable al caso de cadenas ramificadas con más de un punto de articulación. Para ello basta tener en cuenta que cada punto de articulación contribuye únicamente en el segundo término de la ecuación (2.59). De este modo, la energía libre de exceso de Helmholtz debida a la formación de una cadena de m segmentos y n_{art} articulaciones viene dada por:

$$A^{cad} = (1 - m)N_c k_B T \ln g_{hs}(\sigma) - N_c k_B T n_{art} \ln \left\{ \frac{(1 + \sqrt{1 + 4\lambda})^3}{8\sqrt{1 + 4\lambda}} \right\} \quad (2.65)$$

donde se ha introducido el número de articulaciones n_{art} en el segundo término.

La SAFT-B se puede extender fácilmente al caso de mezclas de cadenas ramificadas y mezclas de cadenas lineales y ramificadas sin más que escribir la correspondiente energía libre de exceso. En este trabajo únicamente se han estudiado cadenas ramificadas puras. El siguiente paso consiste en extender su aplicación al caso de mezclas.

Capítulo 3

Adsorción mediante teoría funcional de la densidad

3.1 Introducción

La separación de una mezcla en sus componentes puros constituye uno de los procesos más importantes y comunes llevados a cabo en ingeniería química. El diseño de cualquier proceso industrial requiere el análisis cuidadoso de los principios que lo rigen: transferencia de masa, equilibrio de fases y consideraciones energéticas [101]. Este tipo de procesos tienen una estructura común. Una primera etapa en la que los reactivos se separan obteniéndose un flujo lo más puro posible del componente o componentes de interés en el proceso, y un desecho que no se utiliza. El flujo del compuesto puro pasa por el reactor para después separar de nuevo los productos obtenidos en la reacción producida. Usualmente la última separación produce un componente adicional que no ha reaccionado y que se utiliza en la realimentación del reactor. Además de la separación como operación imprescindible para llevar a cabo cualquier proceso industrial, también se utiliza en las operaciones de purificación.

Existen multitud de sistemas y procesos en los que la separación juega un papel clave en el diseño del equipo. En este trabajo se ha estudiado con detalle la separación de olefinas y parafinas. La separación de este tipo de mezclas, como etileno/etano y propileno/propano, constituyen una de las operaciones más importantes llevadas a cabo en los últimos años en la industria química y petroquímica. La mayor parte de estas mezclas se suelen producir como resultado de la rotura o *cracking* térmico y/o catalítico en el procesado de hidrocarburos, en las que tanto el etileno como el propileno suelen aparecer como coproductos de mezclas más complejas [102]. La separación de este tipo de moléculas es de gran importancia económica, ya que etileno y propileno son los monómeros básicos que se utilizan para la producción de polímeros, como polietileno y polipropileno. Las reacciones de polimerización de este tipo de polímeros requieren una alta pureza en el flujo inicial monomérico, generalmente superior al 99% en mol. En el caso del propileno se requiere una pureza de al menos el 99.5% en mol para que la reacción de polimerización sea económicamente viable [102].

El método tradicional utilizado para la separación de mezclas olefinas/parafinas es la destilación fraccionada [102-104]. En los casos más importantes a nivel industrial, como etileno/etano y propileno/propano, la volatilidad relativa de la mezcla es muy pequeña (en el rango de 1.09-1.15 dependiendo de la composición) [105]. La volatilidad también depende de la presión de operación, que en estos sistemas generalmente suele ser elevada (más de 175 *psia*). Para llevar a cabo la separación son necesarias columnas de destilación con más de 100 platos y alturas superiores a los 100 metros. Además, si se pretende obtener una gran pureza en los productos obtenidos, es necesario utilizar un alto reflujo con el consiguiente consumo energético adicional. De hecho las separaciones olefinas/parafinas, en especial las que contienen hidrocarburos con menor peso molecular, son las más costosas llevadas a cabo en la industria química mundial. El Departamento de Energía de los Estados Unidos ha estimado recientemente que el consumo energético en la separación de olefinas/parafinas al cabo de un año es del orden de 10^{14} BTU [106, 107].

Por todo ello se hace necesario la búsqueda de procedimientos alternativos para la separación de estas mezclas. Además de la destilación, la extracción es otra de las operaciones unitarias más utilizadas en ingeniería química. En los últimos años, el uso de membranas y materiales adsorbentes ha experimentado un alto desarrollo tecnológico. A continuación se resumen brevemente las características más importantes, destacando las ventajas e inconvenientes, de estos cuatro métodos de separación.

1. **Destilación.** La destilación es el método más ampliamente utilizado en las separaciones a escala industrial. Este proceso se basa en las diferencias existentes en las volatilidades relativas de los componentes que forman la mezcla. La mayor parte de las destilaciones a gran escala funcionan en continuo, mediante el uso de columnas de destilación, de modo que la fracción más volátil (*destilado*) se recupera y la menos volátil (*residuo*) permanece en la parte inferior de la columna. Normalmente una parte del destilado, denominado *reflujo*, se condensa y se añade a la corriente principal para enriquecer la fase vapor y de este modo favorecer la separación [108]. Existen ciertos inconvenientes en la destilación que hacen, en ocasiones, que este proceso no sea viable. Esto ocurre cuando la volatilidad relativa es pequeña o cuando existe un azeótropo que impide destilar más allá de la composición azeotrópica. En este último caso siempre se pueden cambiar las condiciones termodinámicas (temperatura y presión), lo que produce un coste final adicional. Otro de los factores a tener en cuenta cuando se intenta separar una mezcla por destilación es la temperatura de trabajo. Ésta se debe encontrar entre las temperaturas del punto triple y del punto crítico de la mezcla. En algunas ocasiones esta condición impone un rango de trabajo de temperaturas demasiado alto o bajo, lo que hace el proceso económicamente inviable. También es normal trabajar a presiones elevadas para mejorar el rango de temperaturas, lo que de nuevo supone un coste añadido en el equipo de presión [101]. La destilación es también el método más utilizado en la industria petroquímica para la separación de hidrocarburos. El coste energético en estos procesos es muy elevado,

como ocurre en las mezclas olefinas/parafinas que constituyen las separaciones más costosas desde el punto de vista energético.

2. **Extracción líquido-líquido.** La extracción líquido-líquido es otra de las operaciones unitarias más importantes utilizadas en ingeniería química y aunque no se usa para llevar a cabo la separación de olefinas y parafinas, se comentan brevemente sus fundamentos, ventajas e inconvenientes por constituir una de las alternativas más usuales a la destilación fraccionada. El proceso de extracción consiste en separar los componentes de una mezcla gracias a la segregación de los mismos en dos fases líquidas inmiscibles. Es decir, existe una transferencia de masa desde una de las fases líquidas a la otra (del mismo modo que en la absorción se produce transferencia de masa desde una fase gas a otra líquida). Generalmente se recurre a la adición de agentes en la corriente de la mezcla que son los que causan la segregación (agentes que provocan reacciones químicas, formación de complejos, diferentes afinidades químicas y físicas, etc.) [109]. La extracción a gran escala es, como ya se ha mencionado, una alternativa a la destilación cuando ésta no se puede llevar a cabo o es demasiado costosa. La extracción es más económica si la volatilidad relativa es inferior a 4 y más práctica si se encuentra entre 1 y 2. Una de las ventajas que presenta la extracción es que no precisa reagentes para regenerar el equipo, como ocurre en el caso de la adsorción y en las membranas [110]. Esta operación unitaria también presenta ciertos problemas. Los productos separados de la mezcla no poseen una pureza alta (condición imprescindible en el caso de la separación de mezclas olefinas/parafinas). Esto implica la utilización de otro método de separación, como destilación o evaporación, para separar el producto de la disolución obtenida, lo que incrementa el coste total del proceso. Por último mencionar que la adición de un agente extra supone conocer el diagrama de fases de la nueva mezcla que en muchas ocasiones se desconoce con la precisión necesaria para conseguir el diseño óptimo del proceso.
3. **Membranas.** La separación mediante el uso de membranas se basa en el transporte de una o más especies a través de una barrera (membrana) desde una fase o disolución a otra. El proceso requiere dos pasos: sorción y difusión. La permeabilidad de la membrana es la propiedad que describe la escala de tiempos que caracteriza el transporte, cuya causa puede ser debida a diferentes *fuerzas motrices* [111]: diferencia de presión (ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, etc.), diferencia de temperatura, concentración y diferencia de potencial eléctrico. La elección entre uno y otro tipo de membranas depende del tipo de sustancias que se deseen separar y de las condiciones de operación, como temperatura y caudal. El uso de membranas como separador está teniendo en los últimos años un gran impacto tecnológico. Goza de grandes ventajas tan deseables como bajo consumo económico, condiciones de trabajo *normales* y en continuo, sin necesidad de aditivos químicos y fácilmente implementables a gran escala. Sin embargo, presenta algunos problemas importantes: precipitación, tiempo de vida corto y generalmente baja selectividad (factor de

retención o separación).

4. **Adsorción.** La adsorción es el proceso por el cual uno o más componentes de un fluido se concentran en cierta proporción en las proximidades de una superficie sólida. Este sólido se suele denominar *adsorbente* y las moléculas que permanecen cercan de él *adsorbato*. El fenómeno de adsorción tiene lugar debido a las fuerzas atractivas que existen entre las moléculas del fluido y las paredes del material adsorbente. Tradicionalmente se han separado estas fuerzas en dos grandes grupos: las fuerzas de van der Waals y las fuerzas químicas. Esto ha propiciado el uso de la nomenclatura, un tanto artificial, de adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). Desde un punto de vista microscópico no existe ninguna diferencia fundamental entre ambos tipos. La adsorción física está caracterizada por fuerzas de medio o largo alcance, como las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión y las electrostáticas (cargas puntuales, iones, dipolos, etc.). Estas fuerzas son el resultado conjunto de la interacción de todas las moléculas que forman la estructura del adsorbente con las moléculas adsorbidas. La adsorción química en cambio, se caracteriza por la formación de enlaces (generalmente puentes de hidrógenos, complejos, etc.) entre el adsorbato y determinados sitios activos presentes en la superficie del adsorbente, como grupos OH^- , ácidos, iones metálicos, etc. Microscópicamente la diferencia entre este tipo de adsorción y la física es que las interacciones, en el primer caso, son de muy corto alcance y altamente anisótropas (dependientes de la orientación de la molécula respecto a la superficie). Por lo general, en la mayoría de procesos de adsorción aparecen tanto adsorción física como química.

Son muchas las ventajas que presenta la adsorción frente a otros tipos de procesos de separación: no requiere un alto consumo energético, ni condiciones termodinámicas extremas, ni siquiera aditivos químicos adicionales. Además la adsorción es capaz de separar los componentes de mezclas en hasta partes por millón independientemente de la volatilidad de los mismos. Otra ventaja adicional es que se pueden diseñar específicamente nuevos adsorbentes para separar moléculas o familias de moléculas determinadas, con características químicas y/o físicas similares (grupos funcionales, elongaciones, estructuras, etc.), lo que hace especialmente interesante estos métodos. Sin embargo también presenta ciertos problemas. La adsorción, al igual que el uso de membranas, son procesos que requieren una etapa de regeneración. En el caso de adsorción física la etapa de regeneración se consigue de forma sencilla sin más que aumentar la temperatura o disminuir la presión de trabajo. En cambio, la adsorción química presenta problemas debido a las altas energías de los enlaces formados entre las moléculas adsorbidas y los sitios activos de las paredes (los adsorbentes como carbonos activados para adsorber agua son especialmente complejos debido a las energías de interacción de los enlaces de hidrógeno con los sitios activados de la superficie). Además, la adsorción utilizada a escala industrial requiere su uso en modo continuo. Esto se consigue mediante de dos o más reactores de adsorción funcionando

en paralelo. Quizás los resultados más exitosos se están consiguiendo mediante la utilización de métodos híbridos que combinan de forma conjunta la separación con columnas de destilación en las primeras etapas y el uso de adsorbentes en las últimas [104].

Recientemente, Yang y sus colaboradores han desarrollado nuevos materiales adsorbentes específicamente diseñados para la separación de mezclas olefinas/parafinas obteniendo una elevada selectividad. Estos nuevos tipos de adsorbentes se basan en la idea de combinar el sustrato sólido del material con la utilización de moléculas que actúan como agentes complejos π . Este último procedimiento ha demostrado ser una alternativa muy atractiva [103, 112–117]. Los complejos π pertenecen al grupo principal de los metales de transición o 'bloque d' [118]. Este tipo de metales o sus iones pueden formar un enlace σ normal con un carbono y además, debido a las características únicas de los orbitales d en estos metales o iones, pueden formar enlaces con los hidrocarburos insaturados (olefinas) de una manera no clásica. Los enlaces π formados entre los iones y el hidrocarburo saturado presentan propiedades interesantes frente a otro tipo de agentes complejos o enlaces que los hacen especialmente atractivos para la separación. La energía de enlace puesta en juego por un complejo π es mucho mayor que las fuerzas de van der Waals (interacciones atractivas y repulsivas entre moléculas), lo que hace que se obtenga una alta selectividad y capacidad para el componente que se desea separar. Al mismo tiempo los enlaces π son lo suficientemente débiles, comparados con otros enlaces (por ejemplo puentes de hidrógeno), para que se puedan romper con facilidad al variar las condiciones termodinámicas bien aumentando la temperatura y/o disminuyendo la presión [119]. Estas características únicas suponen una enorme ventaja sobre otro tipo de interacciones pues permite la regeneración del sistema de forma sencilla y económica. Esta propiedad es esencial para desarrollar métodos alternativos de separación a los tradicionales ya establecidos.

La utilización de enlaces π como base para la separación y purificación de olefinas/parafinas ha sido utilizado previamente mediante el uso de disoluciones líquidas con iones de plata (Ag^+) y de cobre (Cu^+) [103, 115–117, 120]. Aunque el uso de los complejos π en operaciones en fases gas/sólido presenta mayores ventajas que en fases gas/líquido, como mayor simplicidad y eficacia (adsorción por cambios de presión¹), se han llevado a cabo pocos estudios experimentales en esta dirección. Se ha utilizado cloruro de cobre (CuCl), insoluble en agua, para la separación de olefinas/parafinas [112, 113, 121]. De forma independiente, Xie y Tang [122] y Kumar *et al.* [123] han utilizado $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con moléculas de CuCl ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para obtener adsorción selectiva de CO mediante enlaces π .

Recientemente, Yang y sus colaboradores [124, 125] han obtenido nuevos adsorbentes basados en complejos π para la separación de diferentes mezclas olefinas/parafinas: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con Cu^+ , zeolitas Y de intercambio de iones Ag^+ y resinas de intercambio de Ag^+ para la adsorción selectiva de olefinas (etileno y propileno) frente a las parafinas

¹Normalmente conocido como PSD, del inglés *Pressure Swing Adsorption*.

Tipo	Tamaño de poro(Å)
macroporo	$H \geq 500$
mesoporo	$20 \leq H \leq 500$
microporo	$7 \leq H \leq 20$
ultramicroporo	$H \leq 7$

Tabla 3.1: Clasificación de los tamaños de poros según la IUPAC [126].

correspondientes (etano,etileno) [124], y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con iones Ni^{2+} para separar acetileno en mezclas con etano, etileno, propano y propileno [125], entre otros.

Los resultados experimentales obtenidos al utilizar $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para separar las mezclas anteriormente citadas son muy prometedores: alta selectividad y capacidad de adsorción y difusión en el interior de los poros. Estas características sugieren la posibilidad real de implementar procesos cíclicos de adsorción, como PSD, para su aplicación a escala industrial.

3.2 Heterogeneidad de tamaños de poro

Las propiedades de transporte y de adsorción de fluidos en el interior de materiales porosos depende fuertemente del número y tamaño de los diferentes poros que existen en el material. Por lo tanto, se hace necesario determinar la función de distribución de tamaños de poros para poder desarrollar modelos moleculares predictivos de propiedades catalíticas y de adsorción. Normalmente los diferentes tamaños de poros presentes en un material se clasifican de acuerdo a la convención de la IUPAC [126], como se muestra en la tabla 3.1.

Uno de los métodos, aunque no el único, para la determinación de la distribución de tamaños de poros es el uso de la adsorción de nitrógeno. A continuación se describe con más detalle este procedimiento ya que es el que se ha usado en este trabajo para determinar la estructura de la alúmina. Seguidamente se describen otros métodos utilizados para la determinación de la distribución de tamaños de poros.

La isoterma de adsorción de nitrógeno obtenida experimentalmente está *compuesta* por isotermas de adsorción individuales de diferentes tamaños de poros presentes en el adsorbente. Se hace necesario, por lo tanto, disponer de un modelo que describa el llenado de los distintos poros de modo que se relacione su tamaño con la presión a la que tiene lugar la condensación capilar. La ecuación de Kelvin constituye una de las teorías tradicionales utilizadas para ello. Se basa en una ecuación macroscópica, desarrollada a partir de la termodinámica clásica, que asume hipótesis simplificadas: la fase gas adsorbida en el interior del poro se comporta idealmente y se supone conocida la tensión superficial del nitrógeno. Para poros completamente llenos toma la forma siguiente:

$$\ln\left(\frac{P_c}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma_1}{RT}\rho_1 H \quad (3.1)$$

donde P_c es la presión a la que el poro de tamaño H se condensa, P_0 la presión de saturación del nitrógeno en el *bulk*, R la constante universal de los gases, y ρ_1 y γ_1 son la densidad del líquido y la tensión superficial del nitrógeno a la temperatura absoluta T .

Hoy en día se sabe que la ecuación de Kelvin proporciona resultados fiables en el rango de tamaños de poros en los que la presión de condensación se aproxima a la presión de saturación del nitrógeno en el *bulk*. Sin embargo falla estrepitosamente al aplicarla a poros estrechos. En concreto, la ecuación (3.1) no tiene en cuenta el grosor de las capas que se forman en el interior del poro antes de la condensación. Existen en la literatura diferentes procedimientos para tener en cuenta el crecimiento de esta capa, que acoplan la ecuación de Kelvin con una isoterma estándar o *curva-t* [127, 128]. Esto permite describir de forma aproximada el espesor de la capa precondensada. Sin embargo este método es válido para poros lo suficientemente grandes como para que las diferentes capas adsorbidas no interactúen entre sí. En el caso de microporos, con anchuras del orden de unos pocos diámetros moleculares, las hipótesis de aplicabilidad de la ecuación (3.1) no se cumplen. Es en este tipo de poros en los que la adsorción se ve favorecida frente a tamaños mayores debido fundamentalmente a dos razones: la interacción atractiva entre las moléculas de diferentes capas y la superposición de las fuerzas atractivas de diferentes partes de las paredes. Por lo tanto, los modelos de adsorción basados en la ecuación de Kelvin y en la isoterma estándar sobrestiman la presión a la que tiene lugar la aparición de la capa adsorbida y la condensación capilar. Es por ello por lo que este tipo de teorías sobrestiman los tamaños de poros presentes en el adsorbente.

Existen modificaciones de la ecuación de Kelvin para tener en cuenta la presencia de la capa mencionada anteriormente. La ecuación *modificada* de Kelvin corrige la presión de condensación introduciendo un tamaño efectivo de poro:

$$\ln \left(\frac{P_c}{P_0} \right) = -\frac{2\gamma_1}{RT} \rho_1 (H - nt) \quad (3.2)$$

donde t es la anchura de la capa en equilibrio a la presión de condensación P_c y n se supone 2 o 3 dependiendo de la elección del método [129]. Aunque este procedimiento permite obtener presiones de condensación más bajas, la ecuación modificada de Kelvin conserva los mismos defectos que la versión original cuando se aplica a tamaños muy pequeños de poros. De hecho, estudios recientes de simulación [130] demuestran claramente que por encima de los 75 Å de tamaño se pueden utilizar los métodos de análisis basados en la ecuación de Kelvin, pero por debajo de ese rango es necesario buscar métodos alternativos más potentes.

La ecuación de Dubinin-Stoeckli [131] constituye otro intento por mejorar los resultados obtenidos mediante el uso de los mismos principios descritos en los párrafos anteriores. Esta teoría estima el volumen de los microporos mediante el uso de una distribución de tamaños gaussiana, aunque presenta dos problemas importantes: la forma funcional de la distribución de tamaños debe proponerse *a priori* y requiere el uso de parámetros empíricos para solucionar la ecuación de la función de distribución.

Everett y Powl [132] proponen un método relacionado con la ecuación de Dubinin-Stoeckli para calcular una función potencial promedio en el interior del material y así obtener una relación entre la presión de condensación y el tamaño de poro. Sin embargo esta teoría da resultados muy pobres en la rango de mesoporos, por lo que se debe incorporar además la teoría de Kelvin. Este problema, añadido al uso de parámetros en el potencial de interacción difíciles de estimar, hacen a este método poco práctico.

Aunque el análisis de la adsorción mediante nitrógeno es el más aplicado para la determinación de la función de distribución de tamaños de poros, existen otros procedimientos experimentales disponibles para algunos materiales específicos y/o para rangos de determinados de tamaños. La adsorción de helio [133] se utiliza para la determinación de ultramicroporos, y la porosimetría [134] y la relajación de espines RMN [135, 136] proporcionan un método de gran utilidad en la determinación de macroporos. La difracción de rayos-X permite determinar tamaños de poros en materiales muy ordenados, como zeolitas y aluminofosfatos [137]. También la difracción de rayos-X junto con la técnica de *scattering* de ángulo pequeño con neutrones suministra información sobre materiales porosos parcialmente ordenados, como geles de sílica [138] y sistemas *solgel* [139]. Por último mencionar los métodos calorimétricos que son una fuente potencial de información estructural de adsorbentes.

Todos estos métodos experimentales requieren modelos que describan la microestructura del material poroso para poder interpretar los datos obtenidos y así obtener la máxima información del material. Los métodos tradicionalmente utilizados se basan en ecuaciones fenomenológicas que proporcionan, como se ha visto, una pobre descripción de los materiales que contienen microporos y ultramicroporos. Los métodos de la mecánica estadística, como ya se ha comentado extensivamente en el capítulo primero del presente trabajo, constituyen una alternativa atractiva a los métodos tradicionales para el estudio de las propiedades de adsorción. En este trabajo se ha utilizado una de las teorías más avanzadas para la determinación de tamaños de poros mediante el uso de la adsorción de nitrógeno: la teoría funcional de la densidad. Para ello se ha utilizado el *modelo de poro independiente*, introducido originalmente por Seaton *et al.* [140, 141] y Lastoskie *et al.* [142-144]. Estos dos grupos han utilizado este modelo para describir la adsorción de nitrógeno en carbono. El grupo de la profesora Balbuena [145] ha utilizado el modelo para describir la adsorción de propano y butano en carbono activado (BAX) a diferentes temperaturas, extendiendo el método al cálculo de calores isostéricos de adsorción.

El *modelo de poro independiente* constituye una visión microscópica simplificada de la adsorción basada en los siguientes principios:

1. Se definen los potenciales de interacción fluido-fluido y sólido-fluido. Estas últimas interacciones dependen de forma compleja de la estructura y naturaleza química de la superficie, la forma y el tamaño de los poros en el material adsorbente y la conectividad de la red de poros.
2. Se aplican las técnicas de la mecánica estadística para calcular la adsorción Γ , para

los tamaños de poro individuales H , la forma del poro (denotado simbólicamente por g) y la interacción superficial ϕ_{sf} (el potencial sólido-fluido depende en general de la localización sobre la superficie), a una determinada temperatura T y presión P .

3. La adsorción total en el material adsorbente, a unas determinadas condiciones termodinámicas de temperatura y presión, se obtienen integrando las propiedades individuales de los poros sobre la distribución de tamaños, las formas de los mismos y las superficies químicas, obteniendo:

$$\Gamma_{total}(P, T) = \int dH \int dg \int d\phi_{sf} \Gamma(H, g, \phi_{sf}; P, T) f(H, g, \phi_{sf}) \quad (3.3)$$

Desde un punto de vista experimental, pocas veces se dispone de la información de la función de distribución $f(H, g, \phi_{sf})$. En su lugar lo que se suele hacer es ajustar los resultados del modelo propuesto de los poros individuales a los datos experimentales para así obtener la información estructural. En el caso de materiales adsorbentes cristalinos altamente ordenados microscópicamente, como zeolitas y alúminofosfatos, el procedimiento anteriormente descrito permite obtener gran cantidad de información estructural. Sin embargo, carbonos activados, sílicas y alúminas, menos ordenados microscópicamente, posee una amplia distribución de tamaños de poros, geometrías diferentes y actividad química sobre sus superficies. Es precisamente en estos materiales porosos donde resulta más difícil caracterizar completamente la función de distribución $f(H, g, \phi_{sf})$. Para hacer el problema soluble se suele reemplazar la ecuación (3.3) por la siguiente:

$$\Gamma_{total}(P, T) = \int \Gamma(H, g, \phi_{sf}; P, T) f(H) dH \quad (3.4)$$

donde $f(H)$ es la función de distribución de tamaños de poros. La ecuación (3.4) es correcta en el caso de que el material adsorbente tenga una única geometría de poro y su superficie sea homogénea. Puesto que en los materiales reales existentes en la naturaleza aparecen tanto heterogeneidad energética como diferentes geometrías de poros, la ecuación (3.4) proporciona la función de distribución de tamaños de poros de un *material poroso efectivo*, en el que todas las heterogeneidades del material adsorbente se han aproximado por una distribución $f(H)$.

Desde un punto de vista práctico, encontrar la función de distribución de tamaños de poros de un material adsorbente supone resolver la ecuación integral de la adsorción. Si $\Gamma_T^{exp}(P)$ representa la isoterma experimental de la adsorción de nitrógeno en el material adsorbente a una temperatura T , el modelo de poro independiente proporciona la siguiente ecuación a resolver:

$$\Gamma_T^{exp}(P) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} \rho_T(H, P) f(H) dH \quad (3.5)$$

donde H_{min} y H_{max} son los tamaños más pequeños y más grandes respectivamente de poros considerados en el análisis, $\rho_T(H, P)$ es la densidad media de nitrógeno en un poro

de tamaño H , a la presión P (y a temperatura T) y $f(H)$ es la distribución de tamaños de poros del material adsorbente.

Si se dispone de la isoterma experimental de adsorción, $\Gamma_T^{exp}(P)$, únicamente se necesita conocer $\rho_T(H, P)$ para todo el conjunto de presiones y tamaños de poros utilizados, para de este modo obtener la función de distribución. En este trabajo se ha utilizado una teoría funcional de la densidad para obtener las densidades en el interior de los poros. La ecuación (3.5) es una integral inhomogénea de Fredholm de primer orden. Existen diferentes técnicas en la literatura para resolverla de modo que su solución sea numéricamente estable. Este tipo de detalles se comentan en el capítulo 12 del presente trabajo, donde además se muestran todos los resultados obtenidos en el estudio de adsorción llevado a cabo para el modelado de la adsorción en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3 Teoría funcional de la densidad

Los métodos funcionales de la densidad se basan en la idea de que la energía libre de un fluido inhomogéneo se puede expresar como un funcional de $\rho(\mathbf{r})^2$. Constituyen por tanto unos potentes métodos que permiten abordar de forma sistemática el estudio de tales fluidos. Las técnicas funcionales de la densidad las introdujo en el contexto de la mecánica estadística por primera vez Bogoliubov [146]. Más tarde, Morita y Hiroike [147], Dominicis [148], Stillinger y Buff [149] y Lebowitz y Percus [150] desarrollaron la mayor parte del formalismo de los fluidos inhomogéneos en los años sesenta. Percus [151] y Stell [152] describieron los métodos funcionales y sus aplicaciones para el estudio teórico de la estructura de fluidos en el *bulk*. Más tarde, Hohenberg y Kohn [153] desarrollaron un potente tratamiento mediante funcionales de la densidad que constituye una síntesis de los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y de los métodos autoconsistentes de Hartree, Fock y Slater, esenciales para entender y resolver problemas cuánticos. Es a finales de los setenta cuando se sientan las bases, resultado de una continua *interacción* entre la teoría de líquidos y la mecánica cuántica aplicada, de los métodos y técnicas modernos utilizados en la actualidad para la descripción de fluidos inhomogéneos.

La teoría funcional de la densidad permite, una vez conocido el funcional, calcular todas las propiedades termodinámicas relevantes, como por ejemplo la tensión superficial en interfases, fuerzas de solvatación en fluidos confinados entre paredes sólidas e interfases en transiciones de fase que presentan diferentes tipos de inhomogeneidades. Además, es posible obtener las funciones de distribución (o de correlación) de equilibrio que describen la estructura microscópica de un fluido inhomogéneo. Constituye, por tanto, un método alternativo a la resolución de las ecuaciones de la mecánica estadística (es decir, la obtención de la función de partición).

Las técnicas de los funcionales presentan alternativas interesantes a la obtención, me-

²Un funcional se define como la generalización de una función de la forma: $F[f] = \int dx A(x)f(x)$, donde F se denomina funcional de f .

dian­te la función de partición, de propiedades relevantes del sistema. Por un lado, se pueden utilizar las técnicas de diferenciación e integración funcional para establecer relaciones formales exactas entre las funciones de correlación y las propiedades termodinámicas. Esto, aunque se puede llevar a cabo partiendo de la función de partición, es en ocasiones demasiado engorroso. Por otro lado, es posible introducir de manera más explícita aproximaciones en el funcional de la densidad que permiten llevar a cabo cálculos en una gran variedad de sistema inhomogéneos.

Uno de los resultados más relevantes de la teoría funcional de la densidad establece que la energía libre intrínseca de Helmholtz, $F[\rho(\mathbf{r})]$, es única para una energía potencial intermolecular dada. Esta parte de la energía libre, no asociada directamente con el potencial externo $\phi^{ext}(\mathbf{r})$ que produce la inhomogeneidad, tiene la misma dependencia con $\rho(\mathbf{r})$, independientemente del potencial $\phi^{ext}(\mathbf{r})$. De este modo, un mismo $F[\rho(\mathbf{r})]$ es válido para describir situaciones completamente diferentes, como la interfase de un líquido en equilibrio líquido-vapor, un fluido adsorbido en un material poroso, etc. Por lo tanto, uno de los objetivos principales de la teoría es encontrar aproximaciones adecuadas para $F[\rho(\mathbf{r})]$, de manera que sean tratables en la práctica y al mismo tiempo suficientemente precisas como para que sea aplicable a un gran número de problemas.

Existen multitud de técnicas y aproximaciones para obtener el funcional de la energía libre intrínseca de Helmholtz $F[\rho(\mathbf{r})]$. Este apartado se limita únicamente a presentar una de las versiones más modernas y que mejor describen el comportamiento de fluidos inhomogéneos de moléculas esféricas³.

La adsorción de un fluido en un material poroso constituye un claro ejemplo donde las técnicas de los funcionales de la densidad permiten obtener con éxito la descripción del sistema a nivel microscópico. Cuando un gas se encuentra adsorbido en el interior de un poro, las moléculas están en equilibrio termodinámico con su fluido en el *bulk*. La condición de equilibrio termodinámico asegura que la temperatura, T , y el potencial químico, μ , del gas son iguales dentro y fuera del adsorbente. El fluido exterior (*bulk*), en contacto con el gas adsorbido se puede considerar como una reserva de moléculas que imponen una cierta temperatura y potencial químico al gas que se encuentra en el interior del poro. Por lo tanto, fijados T y μ de la reserva (el volumen que ocupa el gas adsorbido, V , que es igual al volumen disponible en el interior del poro, está determinado por la estructura del material y es por tanto fijo), se pueden determinar las propiedades termodinámicas de equilibrio en el subsistema formado por el gas adsorbido en el interior. La situación descrita imita el colectivo gran canónico: T , μ y V quedan fijados por las condiciones externas.

Sea $\phi^{ext}(\mathbf{r})$ la energía potencial que sufren las moléculas adsorbidas en el poro debido a la interacción entre éstas y las paredes sólidas. Se puede demostrar que para esas condiciones termodinámicas, el funcional de la densidad adecuado para describir el sistema es el funcional gran potencial:

³La teoría funcional de la densidad de fluidos inhomogéneos de sistemas más complejos, como cadenas moleculares o fluidos asociantes no está completamente establecida, aunque teorías como la de Wertheim (ver capítulo 2 del presente trabajo), comienzan a mostrar las primeras soluciones consistentes.

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\mu - \phi^{ext}(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad local y la integración se lleva a cabo sobre el volumen V .

Todas las teorías funcionales de la densidad se basan en la utilización de la teoría de perturbaciones, caracterizada por una separación del potencial de interacción fluido-fluido en dos partes, una de referencia, que constituye la parte que más contribuye a la energía libre del sistema, y otra parte de perturbación, con una contribución relativa menor. Generalmente el primer término se describe mediante un fluido de referencia puramente repulsivo y el perturbado tiene en cuenta las interacciones atractivas. La elección del potencial de interacción para cada término depende, lógicamente, de la energía de interacción existente entre las moléculas que forman el sistema. Está bien establecido que el potencial de interacción de Lennard-Jones describe gran parte de las propiedades macroscópicas del nitrógeno. Para este potencial se elige normalmente como fluido de referencia el de esfera dura (HS, del inglés *hard-sphere*) con diámetro d y como término de perturbación la parte atractiva del potencial Lennard-Jones separada según la aproximación WCA (Weeks-Chandler-Andersen) [154]:

$$\phi^{atr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \begin{cases} \phi^{LJ}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) & \text{si } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > r_m \\ -\epsilon_{LJ} & \text{si } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < r_m \end{cases} \quad (3.7)$$

donde $r_m = 2^{1/6} \sigma_{LJ}$ es la separación entre moléculas Lennard-Jones en la que se encuentra el mínimo del potencial. El diámetro efectivo de esfera dura d se calcula de acuerdo a la función dependiente de la temperatura propuesta por Lu *et al.* [155]:

$$\frac{d}{\sigma_{LJ}} = \frac{\alpha_1 T^* + \alpha_3}{\alpha_2 T^* + \alpha_4} \quad (3.8)$$

donde $T^* = k_B T / \epsilon_{LJ}$ es la temperatura reducida y $\alpha_1 = 0.3837$, $\alpha_2 = 1.035$, $\alpha_3 = 0.4249$ y $\alpha_4 = 1$ se han tomado del trabajo de Lastoskie *et al.* [142].

Bajo estas condiciones, el funcional de la energía libre toma la forma:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{HS}[\rho(\mathbf{r}); d] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha) \phi^{atr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.9)$$

donde $F_{HS}[\rho(\mathbf{r}); d]$ representa el funcional de la energía libre de Helmholtz para un fluido de esfera dura y la integral es la contribución de las interacciones atractivas a $F[\rho(\mathbf{r})]$. La función $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha)$ es la función de distribución de dos cuerpos.

La ecuación (3.9) constituye la base de todas las teorías de perturbaciones aplicadas tanto a sistemas inhomogéneos como homogéneos⁴. Las diferentes versiones de funcionales de la densidad se obtienen realizando una serie de aproximaciones para $F_{HS}[\rho(\mathbf{r}); d]$ y para la función de correlación $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha)$. Una de las más usuales consiste en considerar las

⁴En realidad, la ecuación es general para el fluido de Lennard-Jones, aunque cualquier otro potencial de interacción es igualmente divisible en parte repulsiva (esfera dura u otro potencial) y atractiva.

fuerzas atractivas en la energía libre a un nivel de campo medio, es decir, ignorando las correlaciones del sistema debido a las interacciones atractivas. Esta aproximación tiene sentido físico si se tiene en cuenta que las interacciones repulsivas son en gran medida las que gobiernan las correlaciones del sistema [154]. Bajo la aproximación de campo medio, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha)$ se sustituye por su límite asintótico para distancias grandes:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \alpha) \approx \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \quad (3.10)$$

Sustituyendo la ecuación (3.10) en (3.9) se obtiene la siguiente expresión para el funcional de la energía libre de Helmholtz:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{HS}[\rho(\mathbf{r}); d] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')\phi^{atr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.11)$$

El funcional de la energía libre de Helmholtz también se suele dividir en dos contribuciones, el término correspondiente a la energía libre de Helmholtz ideal $F_{ideal}[\rho(\mathbf{r})]$, cuya forma funcional se conoce de forma exacta y un término de exceso, $F_{HS}^{exc}[\rho(\mathbf{r}); d]$. El término ideal es de la forma:

$$F_{ideal}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1 \right] \quad (3.12)$$

donde $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ es la longitud de onda de de Broglie, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann y m la masa de la molécula. El término de exceso depende de las aproximaciones efectuadas y de la versión de la teoría utilizada. En la literatura existen dos grandes grupos: las teorías locales y las no locales.

La aproximación local se basa en que la energía libre de exceso de esfera dura se calcula utilizando el perfil de la densidad local del fluido. De este modo el funcional toma la forma:

$$F_{HS}^{exc}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Psi(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.13)$$

donde $k_B T \Psi$ es la densidad de energía libre de exceso de Helmholtz de un fluido de esfera dura uniforme.

Las aproximaciones no locales se basan en un principio diferente. El funcional de la densidad se escribe de la misma forma que en la ecuación (3.13), pero en lugar de evaluar la densidad de energía libre en $\rho(\mathbf{r})$, se obtiene mediante una densidad suavizada que de algún modo tiene en cuenta las correlaciones entre las moléculas que se encuentran alrededor de \mathbf{r} . Existen diferentes versiones en la literatura de funcionales no locales de la densidad [156–163]. En este trabajo se ha utilizado el funcional propuesto por Kierlik y Rosinberg [162], basado en una modificación del utilizado originalmente por Rosenfeld [161]. El funcional de la energía libre de exceso para el fluido de esfera dura de Kierlik y Rosinberg, basado en trabajos previos de Percus [164] y Rosenfeld [161], es de la forma:

$$F_{HS}^{exc}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}) \quad (3.14)$$

donde $k_B T \Psi$ es la densidad de energía libre de exceso de Helmholtz de un fluido uniforme de esfera dura y $\{n_\alpha(\mathbf{r})\}$ es un conjunto de cuatro densidades suavizadas definidas como:

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.15)$$

con $\alpha = 0, 1, 2, 3$. Φ se toma de la teoría de la partícula escalada (SPT) [165, 166] (o lo que es lo mismo, de la ecuación de la compresibilidad de la teoría de Percus-Yevick (PY)[167-169]):

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{1}{24\pi} \frac{n_2^3}{(1 - n_3)^2} \quad (3.16)$$

donde n_0, n_1, n_2 y n_3 son las variables reducidas de la teoría SPT para el *bulk*: $n_\alpha = \rho R^{(\alpha)}$, con $R^{(0)} = 1$, $R^{(1)} = R$, $R^{(2)} = 4\pi R^{(2)}$ y $R^{(3)} = 4/3\pi R^{(3)}$. Las cuatro funciones de peso $\omega^{(\alpha)}(r)$, que relacionan la densidad en un punto \mathbf{r} con la densidad suavizada alrededor del mismo, se expresan a través de la función de Heaviside y sus derivadas sucesivas [162]:

$$\omega^{(3)} = \Theta(R - r) \quad (3.17)$$

$$\omega^{(2)} = \delta(R - r) \quad (3.18)$$

$$\omega^{(1)} = \frac{1}{8\pi} \delta'(R - r) \quad (3.19)$$

$$\omega^{(0)} = -\frac{1}{8\pi} \delta'(R - r) + \frac{1}{2\pi r} \delta''(R - r) \quad (3.20)$$

La teoría funcional de la densidad de Kierlik y Rosinberg supone una generalización de la energía libre de la teoría SPT de un fluido de esfera dura homogéneo al caso inhomogéneo. La principal diferencia entre esta teoría y otras no locales de la literatura es el uso de las cuatro funciones peso *independientes de la densidad*, que únicamente dependen de la geometría de las esferas. Otra ventaja adicional, quizás aun más importante, es que la versión de Kierlik y Rosinberg está formulada específicamente para sistemas multicomponentes (aquí se ha presentado en el caso especial de fluidos puros), de modo que no es necesario introducir generalizaciones *ad hoc* como ocurre en otras versiones no locales [170]. Por último mencionar que la teoría utilizada en este trabajo (igual que la versión original de Rosenfeld) genera, por construcción, la función de correlación directa de pares de partículas de la solución exacta de la ecuación de Percus-Yevick para esferas duras [167-169] en límite de fluido homogéneo. Se ha comprobado, comparando con resultados de simulación molecular, que el funcional de Kierlik y Rosinberg predice correctamente la función de correlación directa de tres cuerpos $c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para esferas duras en el límite uniforme [156, 161-163].

Para resumir se muestra la expresión completa del funcional gran potencial utilizado en este trabajo para obtener los perfiles de la densidad y las isothermas de adsorción del nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] + k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \phi^{atr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\mu - \phi^{ext}(\mathbf{r})] \quad (3.21)$$

Para resolver los perfiles de la densidad de equilibrio se debe minimizar funcionalmente el gran potencial (3.21) con respecto a la densidad:

$$\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.22)$$

Para poros de diámetro grande suelen aparecer dos perfiles que minimizan la función $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$. Estas dos soluciones tienen un claro significado físico: representan las ramas líquida y vapor asociadas a la histéresis termodinámica en los poros cilíndricos individuales. Este fenómeno está asociado a la presencia de condensación capilar, que no es más que la transición de fase líquido-vapor en el interior del poro. Como es sabido esta transición de fase es de primer orden, por lo que lleva consigo un proceso de histéresis. Por lo tanto, cuando existen dos perfiles que cumplen la ecuación (3.22) se debe elegir aquel que corresponde a la rama estable de la isoterma de adsorción. Esto equivale a tomar el perfil con menor energía gran potencial Ω . El potencial químico en el que tiene lugar la condensación capilar es aquel en el que la energía gran potencial Ω toma el mismo valor para los dos perfiles solución de la ecuación (3.22)⁵.

En este trabajo se han estudiado las isotermas de adsorción, así como los perfiles de la densidad para un amplio rango de valores de diámetros de poros cilíndricos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La isoterma de adsorción se obtiene al encontrar el perfil de la densidad, para diferentes presiones de llenado, y posteriormente calculando la densidad media en el interior del poro:

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

donde la integral (3.23) se extiende sobre el volumen del poro individual.

⁵Puesto que el potencial químico está relacionado con la presión del *bulk* a través de la ecuación de estado, es posible determinar fácilmente la presión a la que tiene lugar la condensación capilar.

Capítulo 4

Métodos de simulación molecular

En este capítulo se presenta una descripción de los métodos de simulación molecular utilizados durante la realización del presente trabajo. En particular, se comenta el método de Metropolis, así como los detalles técnicos más usuales para optimizar la obtención de las propiedades macroscópicas de los sistemas estudiados. Igualmente, se describe la aplicación del método Monte Carlo en los diferentes colectivos utilizados. Todas estas técnicas han sido ampliamente utilizadas en el estudio de sistemas teóricos y de interés industrial y sus fundamentos se encuentran bien establecidos. Por ello no se ha pretendido exponer de forma exhaustiva estos métodos, sino presentar las líneas generales para su aplicación.

4.1 Introducción

Existen tres métodos básicos para abordar el estudio de las propiedades termodinámicas de cualquier sistema natural. Por un lado, los experimentos, que permiten obtener medidas directas de las propiedades de sistemas reales. Sin embargo presentan la desventaja de que la información que se extrae está siempre limitada al rango de datos que se pueden obtener a determinadas condiciones de temperatura, presión, composición, y obviamente, al coste del equipo necesario para realizar las medidas. En muchas ocasiones se desea conocer el comportamiento del sistema bajo condiciones termodinámicas que son difícilmente reproducibles en el laboratorio, como altas presiones y temperaturas y por lo tanto, inaccesibles para el experimentador. El segundo gran método para obtener las propiedades de un sistema consiste en la elaboración de teorías. Este trabajo se centra en las basadas en una descripción microscópica del sistema. Estas teorías se fundamentan en la mecánica estadística, que bajo unos principios bastante generales, permite obtener toda la información macroscópica accesible al observador a partir del conocimiento de la estructura molecular de los componentes del sistema y de las interacciones entre las diferentes moléculas. La resolución de las ecuaciones de la mecánica estadística permite obtener de forma rápida, con bajo coste, y en un amplio rango de condiciones termodinámicas, la solución del problema una vez propuesto un potencial de interacción entre las moléculas. El punto débil de cualquier teoría, incluidas las moleculares, es la necesidad de realizar ciertas aproxima-

ciones para poder resolver las ecuaciones que gobiernan el comportamiento del sistema. El último método general para obtener las propiedades termodinámicas de un sistema son las simulaciones moleculares. Estos métodos permiten resolver de forma exacta, sin aproximaciones, el mismo modelo teórico planteado por las ecuaciones de la mecánica estadística. El resultado obtenido es tanto más exacto cuanto mayor es el tiempo de cálculo empleado, para disminuir las incertidumbres estadísticas todo lo posible, y cuanto más grandes sean las cajas de simulación donde se resuelven las ecuaciones, minimizando de este modo los efectos de tamaño finito. Las simulaciones moleculares presentan una ventaja más sobre los métodos teóricos que las hacen especialmente útiles: las ecuaciones que se deben resolver para sistemas con estructura molecular compleja son igualmente sencillas que las de otros más simples. Sin embargo estos métodos se ven limitados por el tiempo de cálculo, especialmente para sistemas complejos, lo que implica un tiempo real de simulación pequeño.

Las simulaciones moleculares se utilizan en un gran número de problemas. Además de constituir una poderosa herramienta para comprobar las aproximaciones efectuadas en la solución de teorías moleculares, hacen de puente entre los experimentos reales y el modelado molecular. De este modo, se proponen modelos moleculares (estructura molecular y potencial de interacción entre partículas) que se resuelven mediante simulación y se comparan directamente con resultados experimentales, permitiendo comprobar la validez del modelo.

Los métodos de simulación se dividen en dos grandes grupos: los métodos de Monte Carlo y la dinámica molecular. Los primeros, un conjunto de técnicas diseñadas para calcular numéricamente integrales multidimensionales que aparecen en mecánica estadística, se utilizan para la obtención de propiedades de equilibrio de un sistema. Ejemplos claros son las propiedades de un fluido en el *bulk*, equilibrio de fases y adsorción. La dinámica molecular constituye un conjunto de métodos numéricos para resolver las ecuaciones de Newton de las moléculas que forman el sistema y así obtener sus propiedades, tanto de equilibrio como de no equilibrio. Con este tipo de simulaciones se pueden resolver problemas de muy diversa índole, como difusión, flujo de fluidos, reacciones químicas y deposición molecular.

El resto del capítulo se dedica a una breve descripción del método de Metropolis para la resolución de integrales multidimensionales y su implementación en los diferentes colectivos utilizados en el presente trabajo.

4.2 El método de Metropolis

La mecánica estadística de equilibrio proporciona toda la información necesaria para determinar las propiedades termodinámicas de un sistema macroscópico. Para ello es necesario determinar en primer lugar la función de partición clásica del mismo. Sea un sistema tal que N , el número de partículas, V , el volumen, y T , la temperatura son constantes. La función de partición clásica del sistema se puede escribir como [7]:

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp \left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right] \quad (4.1)$$

donde \mathbf{r}^N representa las coordenadas de las N partículas y \mathbf{p}^N son las correspondientes cantidades de movimiento. β se define como $1/k_B T$, con k_B la constante de Boltzmann. $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)$ es el hamiltoniano, que representa la energía total del sistema aislado como función de \mathbf{r}^N y \mathbf{p}^N , siendo K la energía cinética total y U la energía potencial.

Se puede demostrar que el valor medio de una magnitud macroscópica observable del sistema se calcula de la forma:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}^N) \exp \left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right]}{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp \left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right]} \quad (4.2)$$

Puesto que K es únicamente una función cuadrática de \mathbf{p}^N , se pueden realizar fácilmente las integrales en \mathbf{p}^N . De este modo, el valor medio se expresa mediante la siguiente integral:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}^N) \right]}{\int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}^N) \right]} \quad (4.3)$$

La obtención de $\langle A \rangle$ a partir de $A(\mathbf{r}^N)$ y el potencial de interacción $U(\mathbf{r}^N)$ constituye el problema fundamental de la mecánica estadística de equilibrio. Encontrar la solución como función de N , V y T , a través de la ecuación anterior (equivalente a resolver una integral múltiple con DN integraciones, donde D es la dimensionalidad del sistema y N el número de partículas), constituye un problema formidable. Es posible, en principio, resolver esta integral multidimensional mediante cuadratura numérica, usando por ejemplo el método de Simpson. Para ello se debe evaluar el integrando en un conjunto de puntos del espacio configuracional. Sin embargo, haciendo un cálculo sencillo se llega a la conclusión de que este procedimiento no es viable en modo alguno. Por un lado el número de evaluaciones necesarias para obtener el valor de la integral es inabordable. Por otro lado la función a integrar, $\exp \left[-\beta U(\mathbf{r}^N) \right]$, es rápidamente variable con \mathbf{r}^N , no es suave y muestra picos abruptos. De hecho, si se evalúa el factor de Boltzmann en un gran número de puntos del espacio configuracional, la mayoría de los resultados se anulan y son muy pocos los que contribuyen a la integral de forma efectiva.

El cálculo de la integral (4.3) se puede llevar a cabo evaluando el integrando en puntos del espacio configuracional elegidos de manera no uniforme, de modo que se toman únicamente aquellos que contribuyen de manera significativa a la integral. Por lo tanto en lugar de intentar calcular directamente la función de partición se calcula el cociente de integrales (4.3), que es lo que interesa evaluar en realidad. Para ello se define la función de partición configuracional Z de la forma:

$$Z = \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}^N) \right] \quad (4.4)$$

Es obvio que el cociente entre el factor de Boltzmann y Z es la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en la configuración \mathbf{r}^N :

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z} \quad (4.5)$$

Se puede demostrar que si se generan aleatoriamente puntos del espacio configuracional de acuerdo a la densidad de probabilidad (4.5), $\langle A \rangle$ se puede escribir de la forma [171]:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (4.6)$$

donde n_i es el número de puntos del espacio configuracional generados por unidad de volumen alrededor de \mathbf{r}_i^N y L es el número total de puntos generados.

El procedimiento anterior permite obtener $\langle A \rangle$ generando configuraciones de acuerdo con una probabilidad proporcional al factor de Boltzmann. Se define una configuración inicial, (i), caracterizada por un factor $\exp[-\beta U(i)]$, donde $U(i)$ es la energía configuracional del sistema. La configuración final generada, (f), posee una energía configuracional $U(f)$. La clave del método de Metropolis [174–177] consiste en decidir que configuraciones generadas se aceptan o se rechazan¹. Para ello es preciso conocer la probabilidad de transición $\pi(i \rightarrow f)$, que define unívocamente el método [171]. La probabilidad de transición π se suele representar mediante una matriz. Los elementos de dicha matriz deben satisfacer una condición obvia: una vez alcanzado el equilibrio, el número de intentos aceptados para que el sistema salte desde el estado (i) hasta el resto de los estados posibles debe ser igual, en promedio, al número de intentos aceptados desde todos los (f) al (i). Es útil exigir a la matriz de probabilidad de transición una condición más estricta:

$$\mathcal{N}(i)\pi(i \rightarrow f) = \mathcal{N}(f)\pi(f \rightarrow i) \quad (4.7)$$

que no es más que la expresión matemática del *principio de balance detallado*. De este modo el número de intentos aceptados desde el estado (i) a cualquier estado (f) es, en promedio, igual al del camino inverso.

Es conveniente dividir la transición de probabilidad de pasar de un estado a otro, $\pi(i \rightarrow f)$, en dos procesos diferentes: la probabilidad de intentar un movimiento desde el estado (i) al (f), $\alpha(i \rightarrow f)$, y la probabilidad de aceptar el movimiento de un estado al otro, $acc(i \rightarrow f)$. El principio de balance detallado se puede escribir entonces de la forma:

$$\mathcal{N}(i)\alpha(i \rightarrow f)acc(i \rightarrow f) = \mathcal{N}(f)\alpha(f \rightarrow i)acc(f \rightarrow i) \quad (4.8)$$

En el procedimiento originalmente diseñado por Metropolis [174–177] se escoge la matriz α simétrica, $\alpha(i \rightarrow f) = \alpha(f \rightarrow i)$, de modo que:

¹Evidentemente, de todas las posible elecciones, se debe cumplir que en promedio la probabilidad de encontrar al sistema en una configuración k sea $\mathcal{N}(k)$.

$$\frac{acc(i \rightarrow f)}{acc(f \rightarrow i)} = \frac{\mathcal{N}(f)}{\mathcal{N}(i)} = \exp\{-\beta[U(f) - U(i)]\} \quad (4.9)$$

Existen muchas elecciones de $acc(i \rightarrow f)$ que verifican la ecuación (4.9). El método de Metropolis consiste en elegir la siguiente función:

$$acc(i \rightarrow f) = \begin{cases} \mathcal{N}(f)/\mathcal{N}(i) & \text{si } \mathcal{N}(f) < \mathcal{N}(i) \\ 1 & \text{si } \mathcal{N}(f) \geq \mathcal{N}(i) \end{cases} \quad (4.10)$$

Por último queda decidir si se acepta o se rechaza un intento de movimiento. Para ello se genera un número aleatorio, γ , a partir de una distribución uniforme en el intervalo $[0,1]$. Se acepta el intento de movimiento si $\gamma < acc(i \rightarrow f)$ y se rechaza en caso contrario.

Para llevar a cabo simulaciones moleculares a diferentes condiciones termodinámicas se utilizan distintos colectivos. Antes de presentar brevemente los que se han usado en este trabajo se comentan los detalles técnicos generales más importantes que se han tenido en cuenta al utilizar las técnicas Monte Carlo.

Como es sabido, los métodos de simulación molecular se utilizan para obtener propiedades termodinámicas de sistemas macroscópicos. Los ordenadores actuales, aunque de gran potencia, sólo son capaces de realizar cálculos de sistemas con $N \approx 10^3 - 10^5$ partículas en un tiempo razonable. Este rango máximo está muy lejos del límite termodinámico. Esto hace que la elección de condiciones de contorno sea crucial para la obtención del verdadero valor de la magnitud que se desea describir.

Para simular fases en el *bulk* se utilizan condiciones de contorno periódicas que permiten imitar la presencia de un fluido infinito que rodea al modelo del sistema con N partículas. El volumen del sistema se trata como una celda o caja primitiva de longitud L inmersa en una red periódica infinita de cajas idénticas. De este modo una partícula determinada interactúa con el resto de partículas de la caja original y de las réplicas, incluidas sus propias imágenes periódicas. Aunque este procedimiento es sumamente efectivo para obtener las propiedades del sistema en el *bulk*, la imposición de las condiciones de contorno periódicas puede provocar la aparición o desaparición de correlaciones en el sistema. Una consecuencia de la periodicidad de la caja de simulación es que únicamente existen fluctuaciones reales con una longitud de onda asociada, λ , inferior a la longitud de la caja de simulación. Por lo tanto, si se espera que $\lambda > L$, como ocurre en las proximidades de una transición de fase continua (por ejemplo, cerca de un punto crítico), los resultados obtenidos durante la simulación no son fiables.

En este trabajo se han estudiado sistemas que interactúan con fuerzas de corto alcance², como las fuerzas atractivas y repulsivas de van der Waals. En este tipo de sistemas la energía potencial está dominada por las interacciones entre las moléculas que se encuentran próximas entre sí, a una distancia inferior a r_c , denominada distancia de corte. Obviamente el error resultante al despreciar las interacciones para $r > r_c$ es tanto menor

²En teoría de líquidos se considera que una fuerza de interacción es de largo alcance si su variación con r es más lenta que r^{-3} .

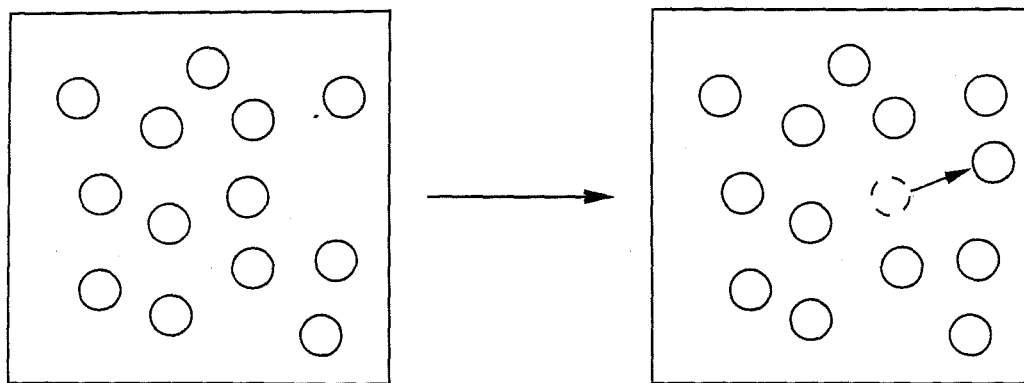


Figura 4.1: Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de desplazamiento.

cuanto mayor sea r_c . Puesto que se han utilizado condiciones de contorno periódicas, r_c debe ser menor que $L/2$ (la mitad de la longitud de la caja de simulación). Para corregir el error cometido al despreciar las interacciones entre las partículas distantes se añade a la energía calculada una corrección debida a las interacciones de largo alcance. Este término es sencillo de calcular en el caso de fluidos en el *bulk* sin más que tomar la ecuación de la energía interna de un sistema de moléculas y evaluarla de modo que $g(r) = 1$ para $r > r_c$ [171, 172].

El hecho de utilizar una distancia de corte para calcular la energía potencial implica que las interacciones entre cualquier partícula que se encuentra en el interior de la caja original de simulación y el resto de moléculas situadas a una distancia $r > r_c$ son despreciables (incluidas las que se encuentran en las imágenes periódicas). Pero debido a que existen condiciones de contorno periódicas, es posible que una molécula interactúe con otras que se encuentren en una caja imagen con $r < r_c$. Este efecto combinado de condiciones de contorno y distancia de corte se tiene en cuenta en las simulaciones y se denomina convención de la mínima imagen [171, 172].

4.3 Cálculo de colectivos en simulaciones Monte Carlo

El colectivo canónico

En el colectivo canónico o NVT, N , el número de moléculas, V , el volumen que ocupa el sistema y T , la temperatura a la que se encuentra, se mantienen constantes durante la simulación. Siguiendo el método de Metropolis, [174–177] se debe muestrear una distribución canónica caracterizada por una densidad de probabilidad [171, 172]:

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) \propto \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \quad (4.11)$$

Para obtener los promedios deseados en este colectivo se utiliza el siguiente esquema (ver figura 4.1). Se selecciona aleatoriamente una partícula del sistema y se calcula la energía inicial, $U(i)$. Sobre la partícula seleccionada se realiza un desplazamiento aleatorio (el

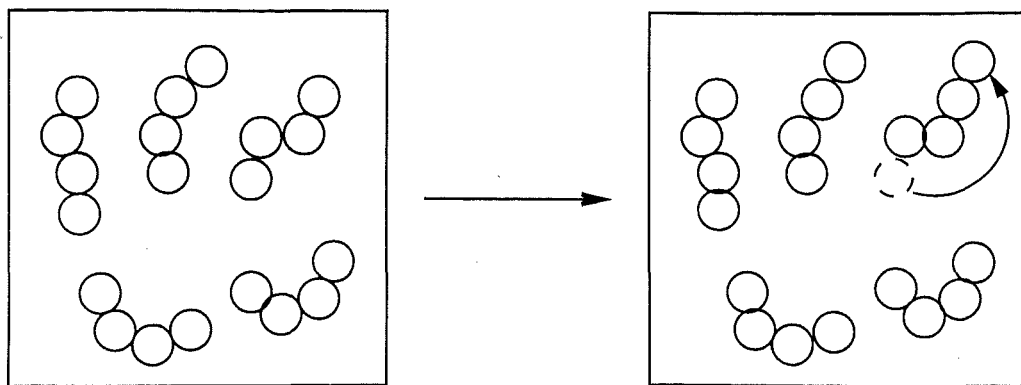


Figura 4.2: Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de reptación de cadenas.

valor máximo del desplazamiento se escoge de modo que el muestreo del espacio configuracional sea óptimo), generando una nueva configuración con energía configuracional $U(f)$. Finalmente, el movimiento se acepta con una probabilidad $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, donde $W_{i \rightarrow f}$ es la probabilidad de transición de pasar del estado (i) al (f) y viene dada por [171, 172]:

$$W_{i \rightarrow f} = \exp \{-\beta [U(f) - U(i)]\} \quad (4.12)$$

Si el movimiento se rechaza, la configuración antigua (i) se mantiene y se procede con el siguiente movimiento.

Cuando las moléculas que forman el sistema son esféricas y no tienen grados internos de libertad (rotación, torsión, etc.), el movimiento de desplazamiento descrito anteriormente permite explorar adecuadamente el espacio configuracional del sistema. Sin embargo, si las moléculas pueden rotar y/o no son esféricas como por ejemplo cadenas moleculares, este único movimiento no basta para equilibrar térmicamente el sistema. Por ello se introducen nuevos esquemas que permiten explorar todos los grados de libertad disponibles. En este trabajo se han estudiado cadenas moleculares, por lo que se han utilizado los movimientos de desplazamiento y los de rotación y de reptación que a continuación se comentan brevemente³.

El movimiento de rotación es fácilmente implementable en el esquema de Metropolis. Se elige de forma aleatoria una molécula del sistema y se calcula la energía configuracional del mismo, $U(i)$. Sobre la misma se realiza una rotación alrededor de su centro de masas. Como ocurre el caso del desplazamiento, el valor máximo de la rotación se elige de modo que el muestreo obtenido sea óptimo. Una vez realizado este movimiento, el sistema posee una nueva energía configuracional $U(f)$. Se puede demostrar que el movimiento Monte Carlo se acepta con una probabilidad $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, donde la probabilidad de transición viene dada por la ecuación (4.12). Si el movimiento se rechaza el sistema

³Únicamente se comentan los movimientos que se han utilizado para mejorar los resultados en este trabajo. Para una revisión de las últimas técnicas desarrolladas en simulaciones de cadenas se recomienda el libro de Frenkel y Smit [171].

recupera la configuración inicial (i).

En sistemas compuestos por cadenas moleculares los movimientos de desplazamiento y rotación no permiten explorar todo el espacio configuracional adecuadamente. Este tipo de movimientos tratan a los segmentos que forman la cadena como un todo, sin permitir cambios en la configuración interna. El movimiento de reptación es un método muy común utilizado en Monte Carlo para realizar dichos cambios [171]. La implementación del método de Metropolis es simple. Se elige aleatoriamente una cadena molecular, y también al azar, se escoge uno de los dos segmentos extremos de la cadena. Si se quita el segmento de un extremo y se coloca en el otro, se produce una nueva configuración en el sistema. El movimiento efectuado por la cadena es similar al que realiza una serpiente al desplazarse por el suelo, de ahí el nombre de reptación (ver figura 4.2). Se puede demostrar que la nueva configuración generada se acepta de acuerdo con la misma probabilidad que el movimiento de desplazamiento y rotación (ver ecuación (4.12)). Como en los casos anteriores, si el movimiento se rechaza el sistema permanece en la configuración previa al cambio.

El colectivo isotérmico-isobárico

El colectivo isotérmico-isobárico (NPT) es ampliamente utilizado en las simulaciones Monte Carlo. Esto se debe a varias razones, entre ellas, el hecho de que la mayoría de los experimentos llevados a cabo se realizan a presión y temperatura controlados. También es de gran utilidad a un nivel más teórico puesto que permite fijar la presión del sistema y comparar los resultados predichos por las ecuaciones de estado. Esto es especialmente interesante en el caso de sistemas con cadenas moleculares, en los que es extremadamente difícil evaluar de forma precisa la presión mediante simulación.

En este caso también se puede utilizar el procedimiento de Metropolis para generar configuraciones del sistema de acuerdo con la densidad de probabilidad del colectivo NPT. Se puede demostrar que la distribución tiene la forma [171, 172]:

$$\mathcal{N}(\mathbf{s}^N; V) \propto V^N \exp(-\beta PV) \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] \quad (4.13)$$

donde \mathbf{s}^N es un conjunto de coordenadas escaladas, $\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i$, V el volumen, $L = V^{1/3}$ la longitud de la caja de simulación y P la presión a la que está sometido el sistema.

En el colectivo isotérmico-isobárico, además de equilibrar térmicamente el sistema desplazando aleatoriamente las moléculas que lo forman, es necesario un equilibrio mecánico para mantener la presión constante. Por ello, junto al movimiento Monte Carlo de desplazamiento (rotación y/o reptación para sistemas más complejos), se introduce el movimiento de cambio de volumen. Si el sistema tiene un volumen inicial $V(i)$, se realiza un cambio de volumen, ΔV , similar al que se lleva a cabo en el movimiento de desplazamiento, de modo que el volumen final del sistema sea $V(f) = V(i) + \Delta V$, tal y como se muestra en la figura 4.3. Siguiendo el esquema de Metropolis, el movimiento se acepta con una probabilidad $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, con la transición de probabilidad dada en este caso por [171, 172]:

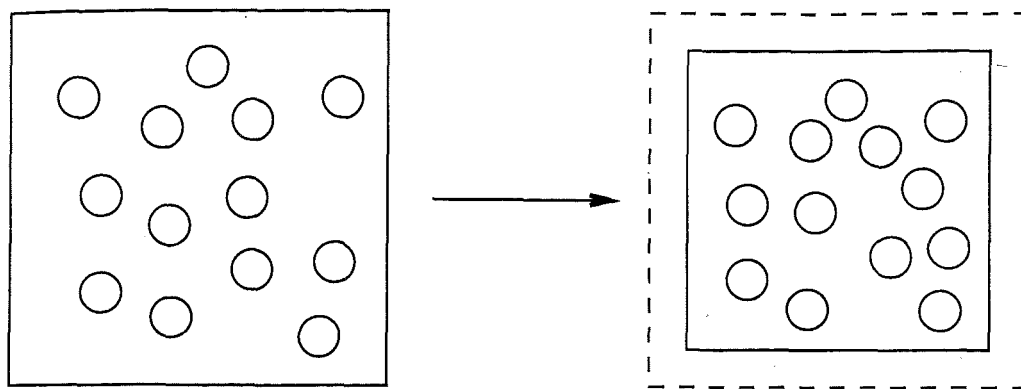


Figura 4.3: Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de cambio de volumen de la caja de simulación.

$$W_{i \rightarrow f} = \exp \left\{ -\beta \left[U(f) - U(i) - (N + 1)\beta^{-1} \ln \left(\frac{V(f)}{V(i)} \right) \right] \right\} \quad (4.14)$$

donde $U(f)$ es la energía de la configuración final y $U(i)$ la de la configuración inicial.

El colectivo gran canónico

Los dos colectivos comentados hasta ahora son de gran utilidad para simular condiciones termodinámicas de sistemas cerrados, es decir, en los que el número total de moléculas se mantiene constante. Sin embargo, existen situaciones experimentales en las que interesa conocer específicamente el valor medio del número de partículas en el sistema bajo determinadas condiciones externas. Una de las más sobresalientes, estudiadas en este trabajo, es la adsorción de un líquido o un gas en un material poroso. El problema consiste en conocer la cantidad de moléculas adsorbidas dentro de los poros en equilibrio con el *bulk*, a una presión y temperatura dadas [171-173].

En el colectivo gran canónico, la temperatura T , el volumen V , y el potencial químico μ se mantienen constantes, de modo que el número de partículas presentes en el sistema es una magnitud fluctuante. Es por ello por lo que este colectivo es uno de los candidatos idóneos para estudiar la adsorción de equilibrio en materiales porosos.

Bajo condiciones experimentales, el gas adsorbido se encuentra en equilibrio con su fluido en el *bulk*. Las condiciones de equilibrio termodinámico aseguran que la temperatura y el potencial químico del gas, fuera y dentro del adsorbente, son iguales⁴. El fluido en contacto con el gas adsorbido en el experimento se puede considerar como una reserva de partículas que impone una cierta temperatura y potencial químico al gas adsorbido. Por lo tanto, fijados T y μ de la reserva, se pueden determinar las propiedades termodinámicas de

⁴Nótese que la presión no está definida en el interior del material poroso; por lo tanto, no es una magnitud de equilibrio. Sin embargo, la presión está relacionada con el potencial químico a través de una ecuación de estado, y es siempre posible calcular la presión del gas que corresponde a un potencial químico dado y viceversa.

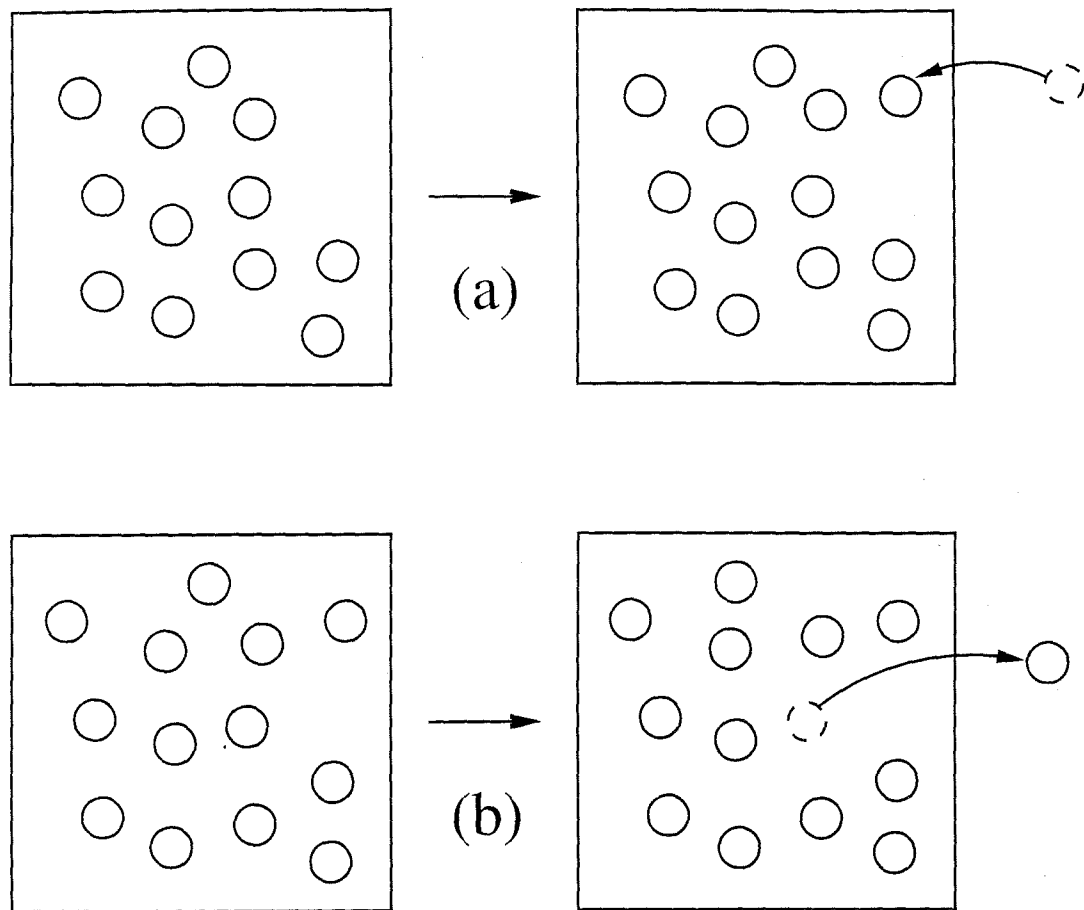


Figura 4.4: Diagrama esquemático de los movimientos Monte Carlo de inserción y destrucción de moléculas en la caja de simulación.

equilibrio dentro del material poroso. Esto es exactamente lo que *imita* el colectivo gran canónico: T y μ son fijados y el número de partículas fluctúa a lo largo de la simulación.

La mecánica estadística del colectivo gran canónico así como la implementación del método de Metropolis para la obtención de las propiedades termodinámicas mediante la técnica de Monte Carlo son de sobra conocidas y han sido utilizadas en múltiples ocasiones. Se puede demostrar que la función densidad de probabilidad correspondiente al colectivo gran canónico toma la forma [171–173]:

$$\mathcal{N}(\mathbf{s}^N; N) \propto \frac{\exp\{\beta\mu N\} V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N)] \quad (4.15)$$

donde Λ es la longitud térmica de de Broglie y \mathbf{s}^N es el mismo conjunto de coordenadas escaladas definidas en la ecuación (4.13).

Además del movimiento Monte Carlo de desplazamiento, en el colectivo gran canónico se introducen dos nuevos, la inserción y la extracción de moléculas del sistema, asegurando de este modo un muestreo eficaz de la distribución definida en la ecuación (4.15). El procedimiento práctico es sencillo: se inserta una partícula en una posición elegida alea-

toriamente dentro del sistema en el caso del movimiento de inserción, o se selecciona al azar una molécula para extraerla del sistema si se intenta un movimiento de extracción. La representación esquemática de este movimiento se muestra en la figura 4.4. Siguiendo el método de Metropolis el movimiento de creación se acepta con una probabilidad $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, donde la transición de probabilidad se escribe [171-173]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{V}{\Lambda^{3N}(N+1)} \exp\{\beta[\mu - U(N+1) - U(N)]\} \quad (4.16)$$

y la de extracción de una molécula se acepta con la misma probabilidad y transición de probabilidad [171-173]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{\Lambda^{3N}N}{V} \exp\{-\beta[\mu + U(N-1) - U(N)]\} \quad (4.17)$$

donde $U(N)$ es la energía configuracional del sistema con N moléculas.

Es importante resaltar que para que se verifique el principio de balance detallado, y que por lo tanto se muestree correctamente el espacio configuracional del sistema, es necesario asegurar:

$$\alpha(N \rightarrow N+1) = \alpha(N+1 \rightarrow N) \quad (4.18)$$

La ecuación anterior implica que la probabilidad de intentar un movimiento de inserción de una molécula en el sistema es igual a la de intentar un movimiento de extracción.

El colectivo de Gibbs

A mediados de los años ochenta Panagiotopoulos [178, 179] introdujo un nuevo esquema de simulación para el estudio de las transiciones de fase de primer orden denominado técnica del colectivo de Gibbs. Este procedimiento presenta importantes ventajas frente a los métodos directos e indirectos hasta el momento utilizados que hacen de él la técnica por excelencia para la obtención de diagramas de fases. El procedimiento permite obtener, mediante una *única simulación*, la coexistencia entre dos fases. Además el método es fácilmente aplicable a sistemas multicomponentes.

La idea básica consiste en simular dos subsistemas al mismo tiempo, cada uno de los cuales representa una parte de las fases en equilibrio termodinámico. Se considera que no existe contacto físico directo entre ambas partes, pero el esquema utilizado asegura que la temperatura, la presión y el potencial químico sean iguales en ambas fases⁵. Por lo tanto, el colectivo de Gibbs no proporciona ninguna información sobre las propiedades interfaciales del sistema.

Puesto que el método de Gibbs está bien establecido y ha sido aplicado a una gran variedad de problemas, únicamente se mencionan los puntos más importantes. Sean dos

⁵En realidad, se verifica que la temperatura y la presión son iguales y que $\Delta\mu$, la diferencia entre los potenciales químicos de las dos fases, es cero.

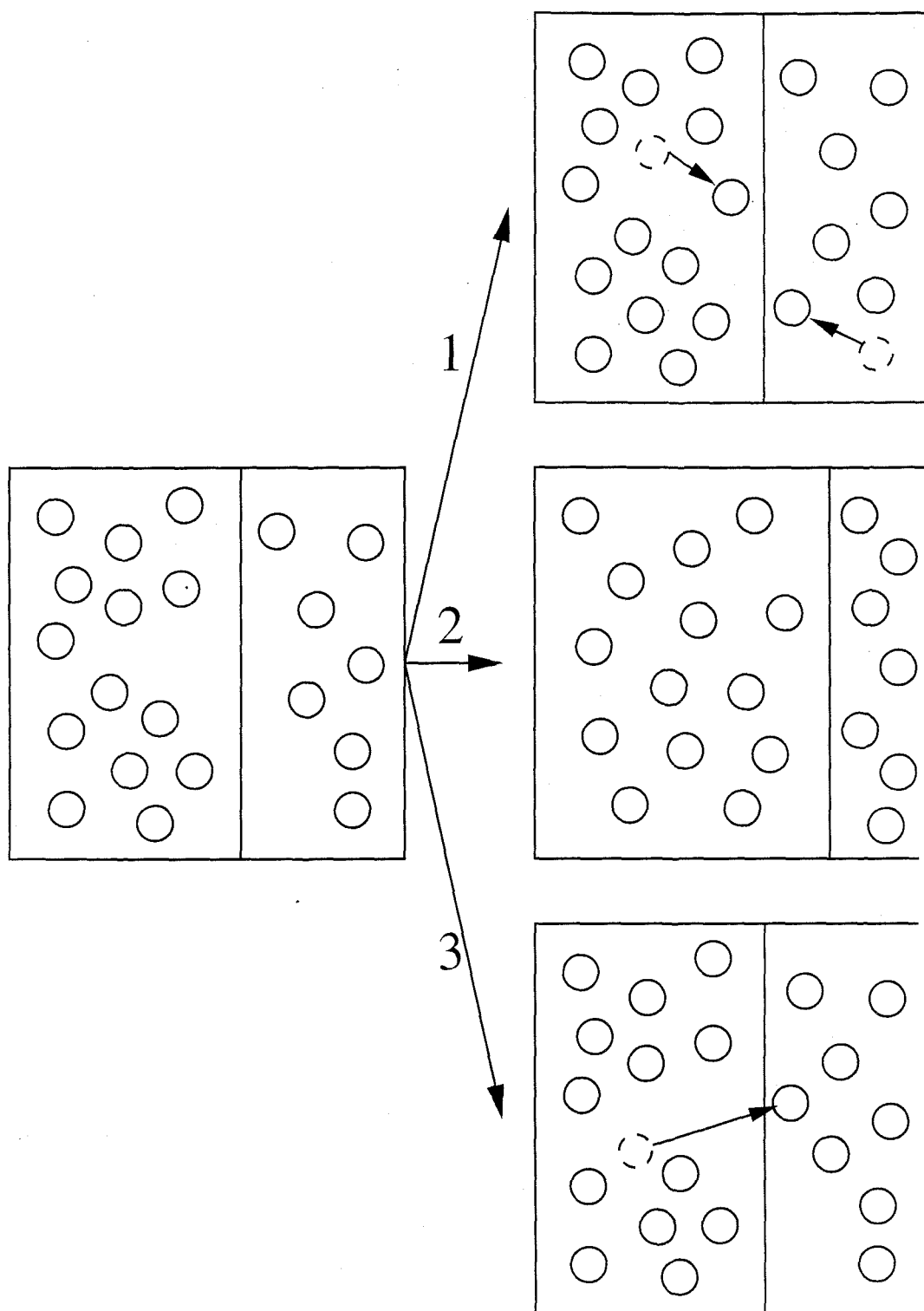


Figura 4.5: Esquema representativo de los movimientos Monte Carlo que se realizan durante una simulación molecular en el colectivo de Gibbs.

subsistemas, cada uno correspondiente a una de las fases en equilibrio, denominados caja 1 y caja 2. La primera caja contiene N_1 moléculas en un volumen V_1 y la segunda N_2 moléculas en un volumen V_2 . Tanto el número total de moléculas, $N = N_1 + N_2$ como el volumen total, $V = V_1 + V_2$ se consideran constantes. Se puede demostrar que la densidad de probabilidad de encontrar una configuración con N_1 moléculas en la caja 1, ocupando un volumen V_1 y posiciones $s_1^{N_1}$ y $s_2^{N-N_1}$, en las cajas 1 y 2 respectivamente, viene dada por [171, 178, 179]:

$$\mathcal{N}(N_1, V_1, s_1^{N_1}, s_2^{N-N_1}) \propto \frac{V_1^{N_1} (V - V_1)^{N-N_1}}{N_1! (N - N_1)!} \exp \left\{ -\beta \left[U(s_1^{N_1}) + U(s_2^{N-N_1}) \right] \right\} \quad (4.19)$$

donde U es la energía configuracional del subsistema y $s_1^{N_1}$ y $s_2^{N-N_1}$ es el conjunto de coordenadas escaladas de cada caja (escaladas de la misma forma que en el colectivo isotérmico-isobárico).

El colectivo de Gibbs se genera mediante tres tipos de movimientos que permiten muestrear de forma óptima la densidad de probabilidad dada por la ecuación (4.19). Los tres movimientos básicos generados aparecen representados en la figura 4.5:

1. **Desplazamiento de moléculas.** Este movimiento se realiza en cada fase por separado para obtener el equilibrio térmico que garantiza la igualdad de temperaturas entre las cajas (movimiento 1 en la figura 4.5). Se elige una molécula al azar y se calcula la energía configuracional (i) antes de realizar el desplazamiento, $U(s_i^{N_1})$, y el de la configuración final (f), $U(s_f^{N_1})$. El movimiento se acepta con una probabilidad $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, con $W_{i \rightarrow f}$ dado por [171, 178, 179]:

$$W_{i \rightarrow f} = \exp \left\{ -\beta \left[U(s_f^{N_1}) - U(s_i^{N_1}) \right] \right\} \quad (4.20)$$

La ecuación (4.20) se ha aplicado al caso concreto de la caja 1. Si el movimiento de desplazamiento incluye rotaciones o movimientos de reptación la probabilidad de aceptación viene dada por (4.20).

2. **Cambio de volumen.** Se trata de un movimiento similar al utilizado en el colectivo isotérmico-isobárico para obtener el equilibrio mecánico entre las dos fases, es decir, para asegurar la igualdad de la presión. Las dos cajas de simulación se encuentran acopladas, de forma que si se produce un cambio de volumen ΔV en una de las cajas, la otra varía una cantidad $-\Delta V$. De este modo se garantiza la constancia del volumen total del sistema, tal y como aparece en el movimiento 2 de la figura 4.5. El movimiento se acepta con una probabilidad $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, donde $W_{i \rightarrow f}$ toma la forma [171, 178, 179]:

$$W_{i \rightarrow f} = \left(\frac{V_1^{(f)}}{V_1^{(i)}} \right)^{N_1} \left(\frac{V - V_1^{(f)}}{V - V_1^{(i)}} \right)^{N-N_1} \exp \left\{ -\beta \left[U(s_f^N) - U(s_i^N) \right] \right\} \quad (4.21)$$

donde $V_1^{(i)}$ es el volumen inicial de la caja 1, $V_1^{(f)} = V_1^{(i)} + \Delta V$ el volumen final y U es la energía configuracional total del sistema.

3. **Intercambio de moléculas.** Este movimiento permite asegurar el equilibrio químico entre las dos fases (igualdad de potenciales químicos). Para ello se genera, a partir de una configuración (i) con N_1 moléculas en la caja 1, una nueva configuración (f) eliminando una de sus partículas e insertándola en la caja 2 o viceversa (movimiento 3 en la figura 4.5). El movimiento se acepta con una probabilidad dada por $acc(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, donde la probabilidad de transición viene dada por [171, 178, 179]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{N_1(V - V_1)}{(N - N_1 + 1)V_1} \exp \left\{ -\beta \left[U(\mathbf{s}_f^N) - U(\mathbf{s}_i^N) \right] \right\} \quad (4.22)$$

Para que se cumpla el principio de balance detallado el número de veces que se elige la caja 1 para insertar/extraer una molécula debe ser, en promedio, igual al número de veces que se efectúa el movimiento cuando se elige la caja 2.

Al igual que en el resto de colectivos, la elección del máximo desplazamiento, el máximo cambio de volumen y el número de intentos realizados debe ser tal que se obtenga un muestreo adecuado de la densidad de probabilidad del colectivo de Gibbs (ecuación (4.19)).

Capítulo 5

Equilibrio de fases de hidrocarburos

La ecuación de estado *Soft-SAFT*, presentada en el capítulo 2 de esta memoria, se ha utilizado para describir el comportamiento termodinámico de fluidos complejos. Puesto que la teoría se basa en una visión microscópica del sistema posee un potencial de interacción bien definido. Esto permite resolver paralelamente las ecuaciones de la mecánica estadística del mismo sistema mediante simulación molecular. La ventaja fundamental de este paso, único para este tipo de teorías, es que se puede obtener de forma exacta la solución del problema. De este modo se pueden comparar las predicciones de la ecuación, *sin ningún tipo de ajuste*, con los resultados exactos de simulación y así determinar si la teoría es adecuada para la descripción del sistema. Una vez realizado este paso previo se puede utilizar la ecuación de estado para describir sistemas reales y comparar directamente con resultados experimentales.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar la *Soft-SAFT* a fluidos moleculares en forma de cadena (asociantes y no asociantes) y sus mezclas. La sección 5.1 incluye la comparación de los resultados teóricos con los de simulación molecular para los mismos sistemas estudiados. Una vez asegurada la validez de la teoría, se ha aplicado la ecuación a la descripción de propiedades termodinámicas de sistemas reales puros y sus mezclas binarias y ternarias (sección 5.2). La siguiente sección recoge los resultados obtenidos utilizando la extensión de la SAFT para describir cadenas ramificadas (SAFT-B). También se ha estudiado el comportamiento crítico y tricrítico de mezclas binarias de cadenas (sistemas reales y modelos), con especial hincapié en la existencia de inmiscibilidad líquido-líquido (secciones 5.4 y 5.5). Por último, la sección 5.6 se ha dedicado al estudio de la solubilidad de hidrocarburos en disoluciones acuosas mediante la aplicación de la ecuación de estado *Soft-SAFT*. Las conclusiones obtenidas en este estudio se comentan en la sección 5.7 de este capítulo.

5.1 Comportamiento termodinámico de cadenas Lennard-Jones homonucleares y heteronucleares

Se han estudiado las propiedades termodinámicas, y en concreto el equilibrio de fases, de cadenas moleculares que interaccionan a través del potencial de Lennard-Jones. El modelo utilizado se encuentra descrito en el capítulo 2. Para más detalles ver el trabajo de Blas y Vega [48]. Paralelamente se han realizado simulaciones moleculares de los *mismos* sistemas y a las mismas condiciones termodinámicas para determinar si las ecuaciones presentadas en el capítulo 2 son adecuadas. A continuación se comentan los detalles de simulación más importantes que se han tenido en cuenta en el momento de llevar a cabo las simulaciones.

Se ha utilizado el método de Monte Carlo en dos colectivos diferentes para calcular las propiedades de interés. Por un lado, las propiedades termodinámicas a condiciones supercríticas (con una única fase homogénea) se han obtenido usando el colectivo isotérmico-isobárico (NPT). Se ha llevado a cabo un estudio extensivo de mezclas binarias de cadenas Lennard-Jones para obtener la dependencia de la presión y la energía interna con la polidispersidad, composición, tamaño de segmento, energía de dispersión y asociación. En este último caso también se ha estudiado la fracción de monómeros presentes en el sistema. Por otro lado, el equilibrio líquido-vapor, tanto de sistemas puros como de mezclas binarias, se ha obtenido mediante la técnica de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs. Además de las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo, se han utilizado resultados de la literatura para realizar un estudio detallado de la dependencia de las curvas de coexistencia de cadenas Lennard-Jones puras con la longitud de las mismas.

En todas las simulaciones realizadas se ha usado el algoritmo de reptación [171, 172] para equilibrar térmicamente el sistema [46–48]. Debido a que la densidad y la longitud de cadena estudiadas son pequeñas, no se han utilizado métodos más sofisticados, como la técnica del *configurational bias* [171]. Para minimizar los efectos del tamaño finito del sistema se han usado condiciones de contorno periódicas y de mínima imagen (ver capítulo 4). La energía interna del sistema se ha obtenido de la forma usual, truncando el potencial de interacción a la mitad de la caja ($L/2$) y añadiendo correcciones de largo alcance [171, 172].

Las configuraciones de los sistemas estudiados se han dividido en dos partes: un periodo de equilibración de al menos 10^6 configuraciones, seguido de otro de equilibrio de 2.10^5 aproximadamente. Dependiendo del tipo de sistema y de las condiciones termodinámicas, el equilibrio se ha alcanzado con mayor o menor número de configuraciones. Los errores debidos a las simulaciones se han obtenido dividiendo las configuraciones en bloques estadísticamente independientes. Las desviaciones estándar se han calculado a partir del promedio sobre los diferentes bloques de la forma usual [172].

Las magnitudes termodinámicas se han reducido respecto a los parámetros moleculares del sistema, el diámetro de segmento, σ y la energía de dispersión, ϵ . En el caso de mezclas binarias la reducción se ha llevado a cabo respecto a los parámetros del componente 1: presión, $p^* = p\sigma_{11}^3/\epsilon_{11}$, energía interna, $U^* = U/N_m\epsilon_{11}$, y densidad de segmentos, $\rho^* =$

P^*	ρ^*	$-U^*$
0.083	0.100(1)	2.7(1)
0.294	0.30(2)	4.8(3)
0.721	0.460(8)	9.1(2)
1.871	0.61(2)	12.1(4)

Tabla 5.1: Resultados de simulación en el colectivo Monte Carlo NPT de una mezcla equimolar a $T^* = 3.5$, con $m_1 = 2$ y $m_2 = 6$, el mismo tamaño de segmento y energía de dispersión.

$\rho\sigma_{11}^3$, donde los subíndices indican la interacción 1 – 1. Los resultados de simulación, que se muestran en las diferentes tablas, se han expresado en estas unidades. Las desviaciones estándar calculadas se dan junto al valor medio de las magnitudes fluctuantes y representan el error correspondiente a la última cifra.

5.1.1 Estudio de cadenas homonucleares mediante la *Soft-SAFT*

Propiedades termodinámicas a condiciones supercríticas

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades supercríticas de mezclas binarias de cadenas Lennard-Jones mediante simulación y la ecuación de estado *Soft-SAFT* [48].

Se ha estudiado el efecto de la polidispersidad de una mezcla equimolar de cadenas Lennard-Jones con longitudes $m_1 = 2$ y $m_2 = 6$. Los tamaños de segmento y las energías de dispersión son iguales para los dos componentes, $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ y $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$. La figura 5.1 muestra la presión y la energía interna, como funciones de la densidad de segmento, para $T^* = k_B T / \epsilon_{11} = 3.5$. Las diferentes líneas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* para los distintos sistemas y los círculos son los resultados de simulación para la mezcla equimolar (tabla 5.1). Se han comparado también los resultados obtenidos con las predicciones de los componentes puros. Como se puede observar, el aumento de la longitud de las cadenas presentes en el sistema produce un incremento en la energía atractiva total. Los resultados, como es de esperar, muestran una disminución de la presión y de la energía interna del sistema. El acuerdo entre las simulaciones y las predicciones teóricas es excelente en todo el rango de densidades, excepto cuando $\rho^* \rightarrow 0$. En contra de los resultados de las simulaciones, la *Soft-SAFT* predice una energía configuracional nula en el límite de densidades bajas. Esto se debe a que la teoría no contiene suficiente información sobre la formación de la cadena o su estructura interna. Por esta razón, como han discutido algunos autores previamente [44, 46, 47], esta versión de la SAFT no es adecuada para describir las cadenas moleculares a bajas densidades. En la siguiente sección se hace un estudio más profundo sobre las causas de este desacuerdo y se propone una solución alternativa.

También se ha estudiado el efecto de la composición sobre el comportamiento termodinámico de mezclas. Se ha obtenido la presión y la energía interna, como funciones de la densidad, de mezclas binarias de tetrámeros ($m_1 = m_2 = 4$) a diferentes fracciones

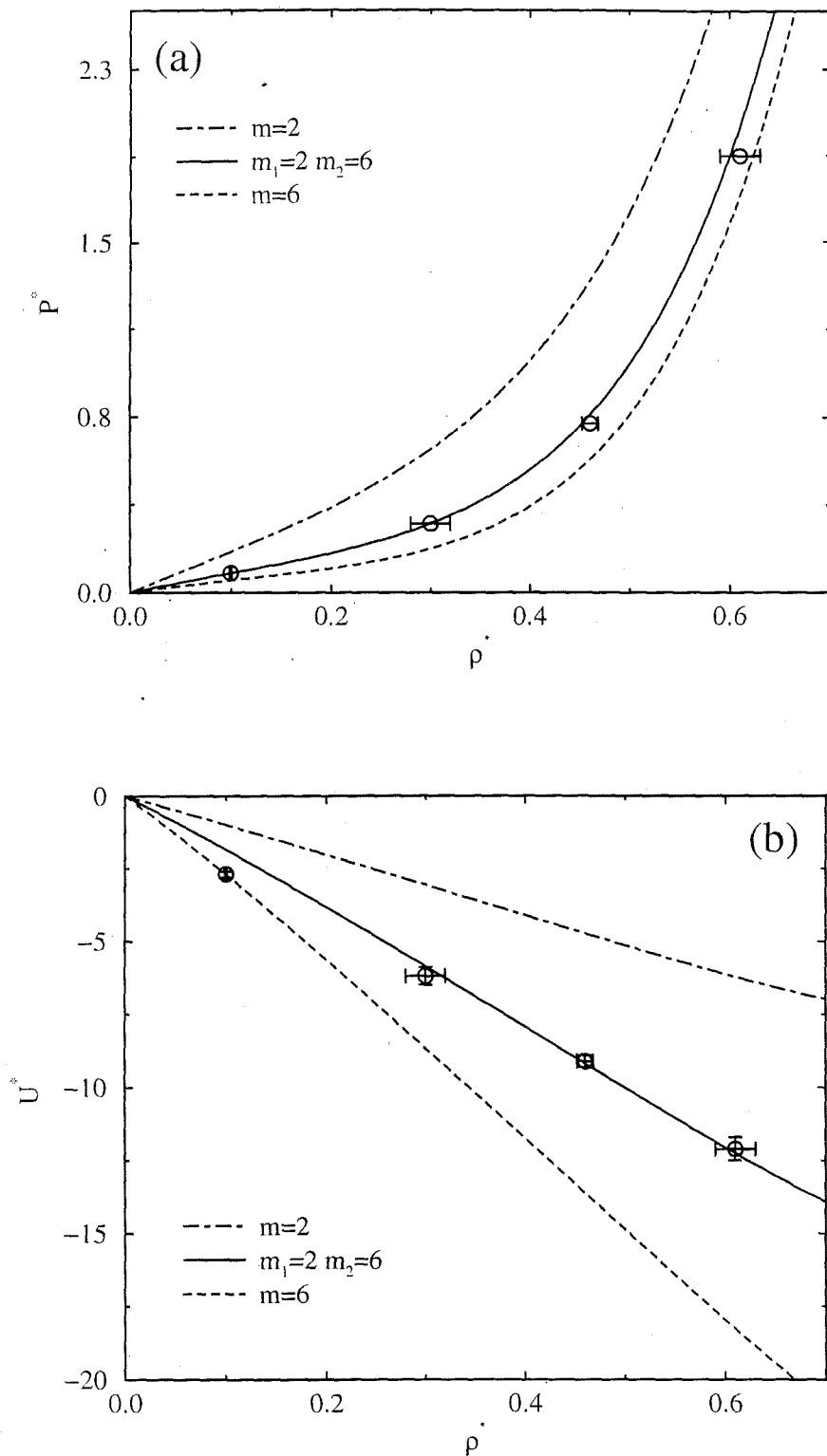


Figura 5.1: (a) Presión y (b) energía interna, como funciones de la densidad reducida de segmento ρ^* , de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ y $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* para distintas longitudes de cadena (fluidos puros y mezcla binaria) y los círculos corresponden a las simulaciones de la mezcla.

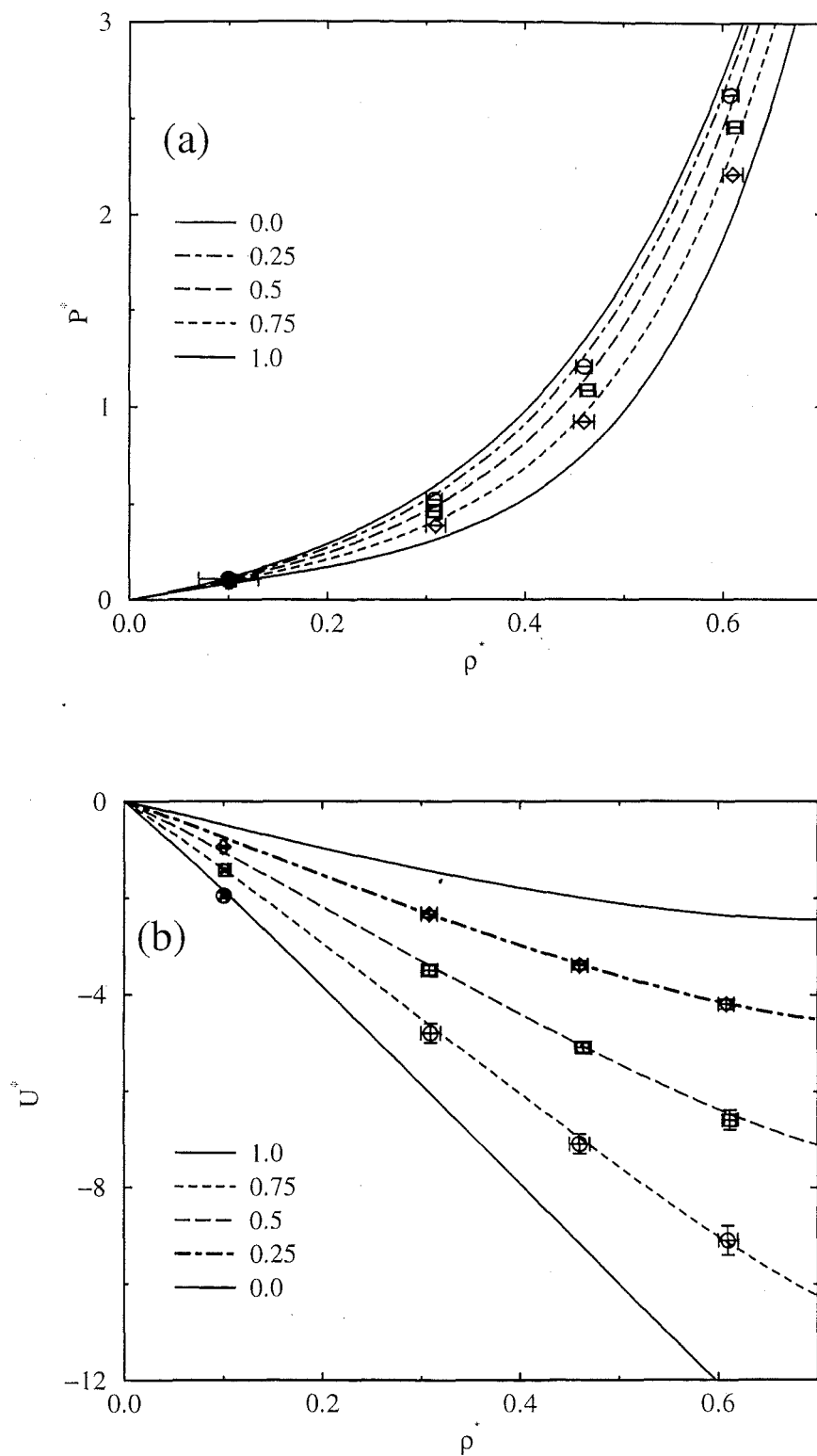


Figura 5.2: (a) Presión y (b) energía interna, como funciones de la densidad, de una mezcla binaria a diferentes composiciones y $T^* = 3.5$. Las cadenas tienen la misma longitud ($m_1 = m_2 = 4$) y tamaño de segmento ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$), y la energía de dispersión es $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 3$. Las curvas representan los resultados de la teoría y los símbolos son datos de simulación para las distintas composiciones estudiadas.

P^*	x_1	ρ^*	$-U^*$
0.092	0.75	0.100(3)	1.95(6)
0.385	0.75	0.31(1)	4.8(2)
0.926	0.75	0.46(1)	7.1(2)
2.205	0.75	0.61(1)	9.1(3)
0.100	0.50	0.101(3)	1.42(4)
0.460	0.50	0.308(8)	3.5(1)
1.089	0.50	0.464(8)	5.1(1)
2.453	0.50	0.612(8)	6.6(2)
0.107	0.25	0.10(3)	0.94(3)
0.519	0.25	0.308(8)	2.34(7)
1.211	0.25	0.460(8)	3.40(9)
2.620	0.25	0.608(8)	4.2(1)

Tabla 5.2: Resultados de simulación en el colectivo Monte Carlo NPT de mezclas de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con diferentes composiciones, $m_1 = m_2 = 4$, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ y $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 3$.

molares. Los segmentos de las cadenas de ambos componentes tienen el mismo tamaño ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$) y la energía de dispersión por segmento del componente 1 es tres veces la del 2 ($\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 3$). La figura 5.2 muestra la presión (a) y la energía interna (b) como funciones de la densidad monomérica a $T^* = 3.5$ y para diferentes fracciones molares. Las curvas corresponden a distintas composiciones de mezcla estudiadas (ver leyenda de la figura). Se han representado también las presiones y las energías configuracionales de los componentes puros. Los diferentes símbolos son los resultados de simulación obtenidos para las composiciones de cadena $x_1 = 0.75, 0.50$ y 0.25 (tabla 5.2). Como se puede apreciar en ambas propiedades los resultados de la *Soft-SAFT* están en excelente acuerdo con los datos de simulación obtenidos en todo el rango de composiciones y densidades estudiadas, salvo en el límite $\rho^* \rightarrow 0$. Los resultados presentados indican que el aumento de la fracción molar del segundo componente produce, como es de esperar, un incremento en la presión y la energía interna.

Se ha obtenido con detalle el efecto del tamaño y de la energía de dispersión de los segmentos sobre las propiedades termodinámicas de las mezclas de cadenas. Este estudio es especialmente interesante debido a la controversia existente hace unos años respecto al uso de teorías conformes, como las reglas de mezcla de van der Waals usadas en este trabajo, para la predicción del comportamiento termodinámico de mezclas asimétricas. Diferentes autores han demostrado que estas reglas (teoría de fluido único) proporcionan un acuerdo cuantitativo en el caso de mezclas con asimetría moderada y cualitativo en el caso de sistemas muy asimétricos [89–92]. El estudio llevado a cabo en el presente trabajo confirma que los resultados obtenidos por diferentes autores de la literatura para mezclas binarias [89–91] y ternarias [92] de segmentos Lennard-Jones son extensibles al caso de cadenas. La figura 5.3 muestra la presión (a) y la energía interna configuracional (b) de

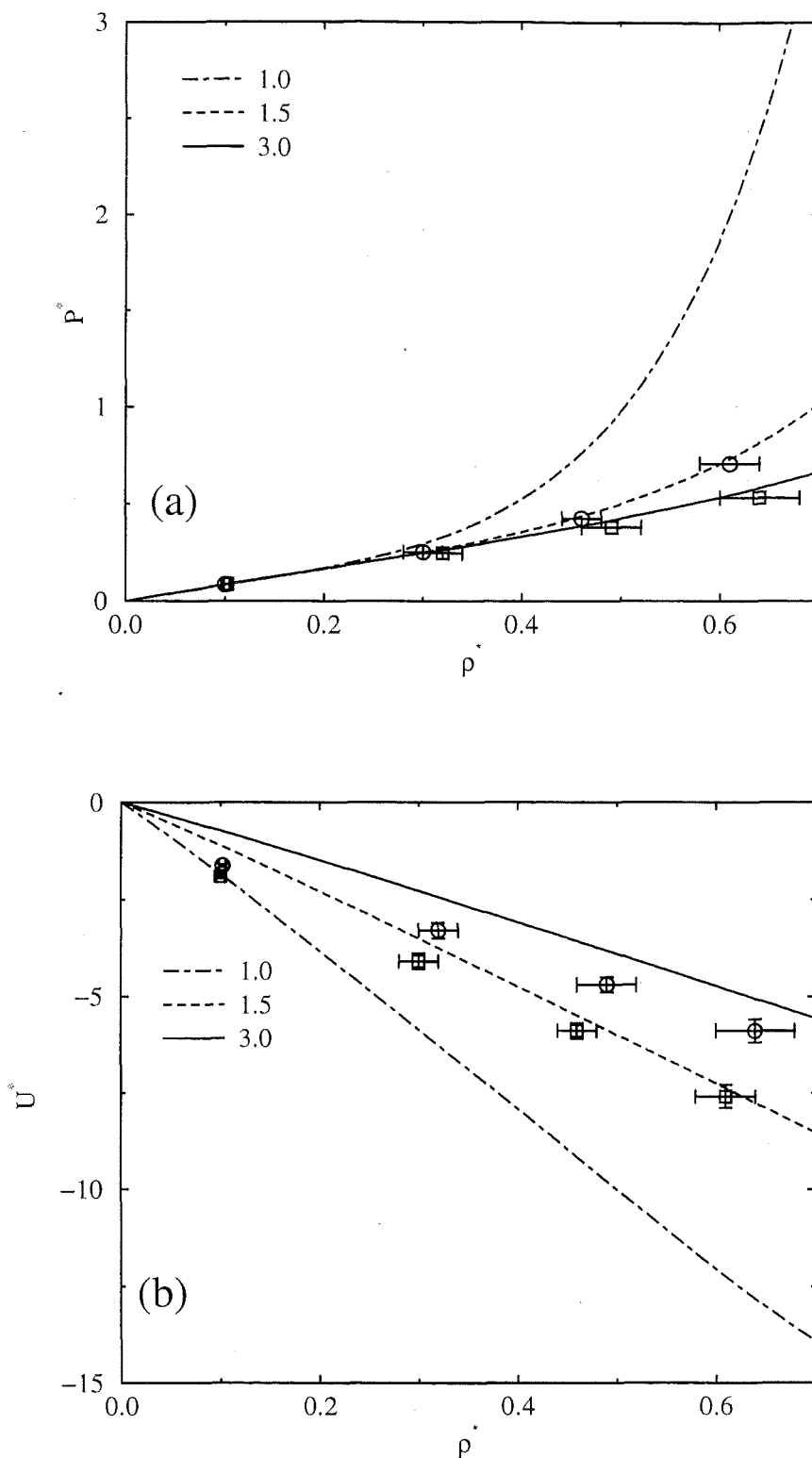


Figura 5.3: (a) Presión y (b) energía interna de mezclas de cadenas no asociantes Lennard-Jones con cuatro segmentos a $T^* = 3.5$. La energía de dispersión es la misma en los dos componentes, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$. Los resultados teóricos se representan mediante curvas y los de simulación son los símbolos para los diferentes valores de la razón σ_{11}/σ_{22} .

P^*	σ_{11}/σ_{22}	ρ^*	$-U^*$
0.084	1.5	0.100(4)	1.91(6)
0.251	1.5	0.30(2)	4.1(2)
0.423	1.5	0.46(2)	5.9(2)
0.707	1.5	0.61(6)	7.6(3)
0.085	3.0	0.102(3)	1.63(4)
0.247	3.0	0.32(2)	3.3(2)
0.378	3.0	0.49(3)	4.7(2)
0.532	3.0	0.64(4)	5.9(3)

Tabla 5.3: Resultados de simulación en el colectivo NPT de mezclas de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con diferentes razones de tamaños de segmento, σ_{11}/σ_{22} , la misma energía de dispersión y longitud de cadena $m_1 = m_2 = 4$.

varias mezclas binarias equimolares de cadenas con cuatro segmentos ($m_1 = m_2 = 4$) a condiciones supercríticas $T^* = 3.5$. En este caso las energías de dispersión de todos los segmentos se han mantenido iguales ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$), para de este modo estudiar separadamente los efectos de tamaño y energía de segmento. La asimetría de la mezcla varía dependiendo del valor de la razón σ_{11}/σ_{22} . Las curvas de la figura 5.3 son las predicciones de la *Soft-SAFT* para tres tamaños de segmento diferentes, $\sigma_{11}/\sigma_{22} = 1$ (componente puro), 1.5 y 3. Los distintos símbolos corresponden a los resultados de simulación para las dos mezclas estudiadas (tabla 5.3). En el caso $\sigma_{11}/\sigma_{22} = 1.5$ las predicciones de la *Soft-SAFT* están en excelente acuerdo con los resultados de simulación en todo el rango de densidades estudiadas. Para $\sigma_{11}/\sigma_{22} = 3$ el acuerdo entre teoría y simulación es únicamente cualitativo debido a la gran asimetría en la mezcla: $\sigma_{11}/\sigma_{22} = 3$ equivale a una diferencia entre volúmenes moleculares de 27. Este valor difícilmente se puede encontrar en casos de mezclas de sustancias reales.

Se ha obtenido la presión y la energía configuracional, como funciones de la densidad, de una mezcla binaria similar a la anteriormente descrita, en la que ahora los tamaños de segmento son idénticos ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$) y se ha variado la razón $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$. El resto de parámetros se han mantenido constantes ($x_1 = x_2 = 0.5$, $m_1 = m_2 = 4$ y $T^* = 3.5$). La figura 5.4(a) muestra el comportamiento de la presión y la 5.4 (b) el de la energía interna, como funciones de la densidad, para las diferentes mezclas binarias consideradas. Las curvas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* (se ha representado, como en los casos anteriores, la presión y la energía interna del sistema puro) y los símbolos son los resultados de simulación para los mismos sistemas (tabla 5.4). Como se aprecia en ambas figuras, la disminución progresiva de la energía de dispersión ϵ_{22} respecto a ϵ_{11} produce, como es de esperar, un aumento de la presión y la energía interna del sistema. Las predicciones de la teoría están en excelente acuerdo con los resultados de simulación obtenidos en todo el rango de densidades, especialmente para $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} \leq 3$. Las desviaciones entre los resultados de la *Soft-SAFT* y de simulación comienzan a ser significativas en el caso $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 6$, debido a la asimetría creciente de la mezcla. El hecho de que la SAFT

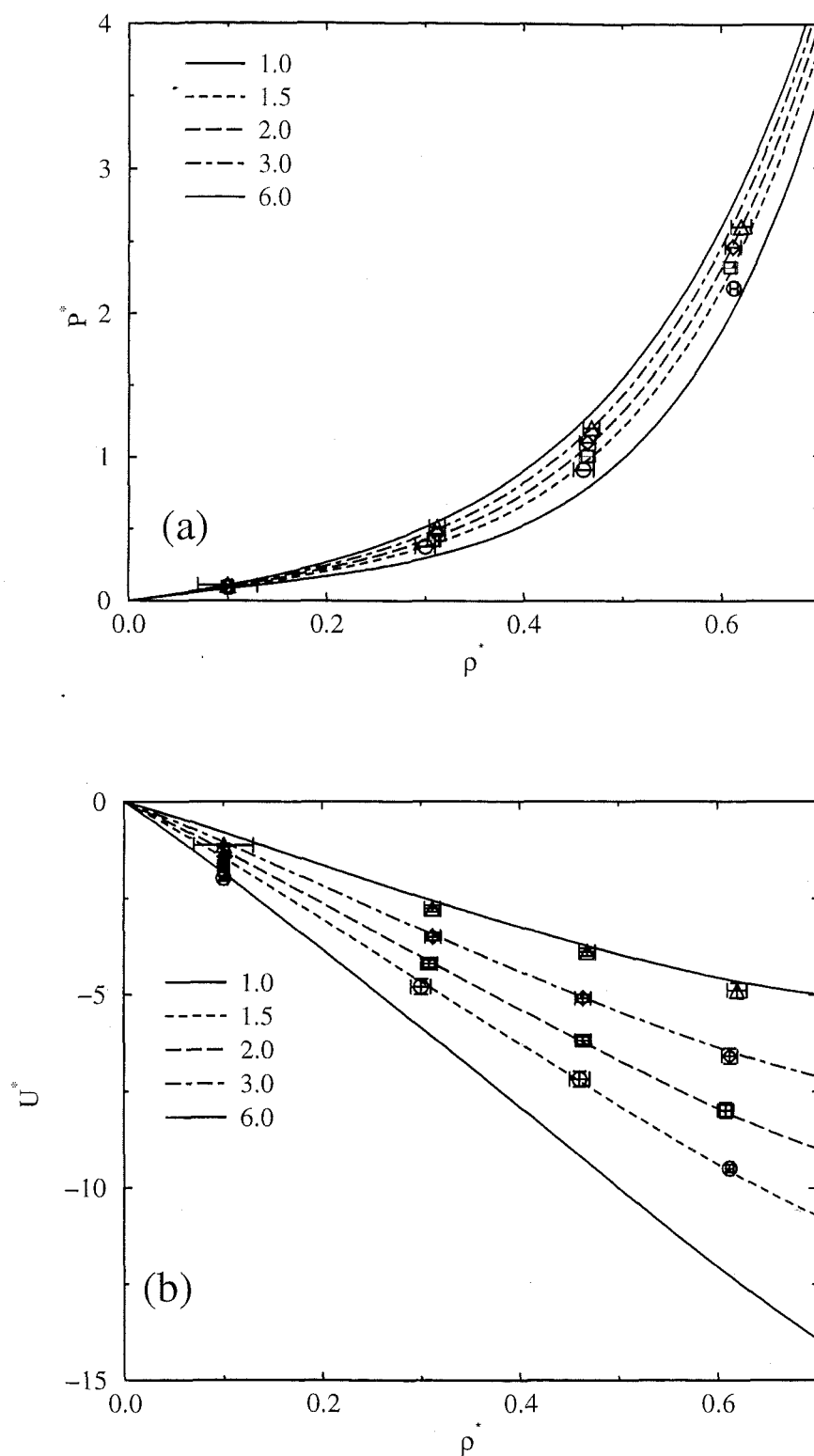


Figura 5.4: (a) Presión y (b) energía interna de mezclas binarias de cadenas, con $m_1 = m_2 = 4$ y $T^* = 3.5$. Los tamaños de segmento de ambos componentes son iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$). Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos son los resultados de simulación, para distintos valores de $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$.

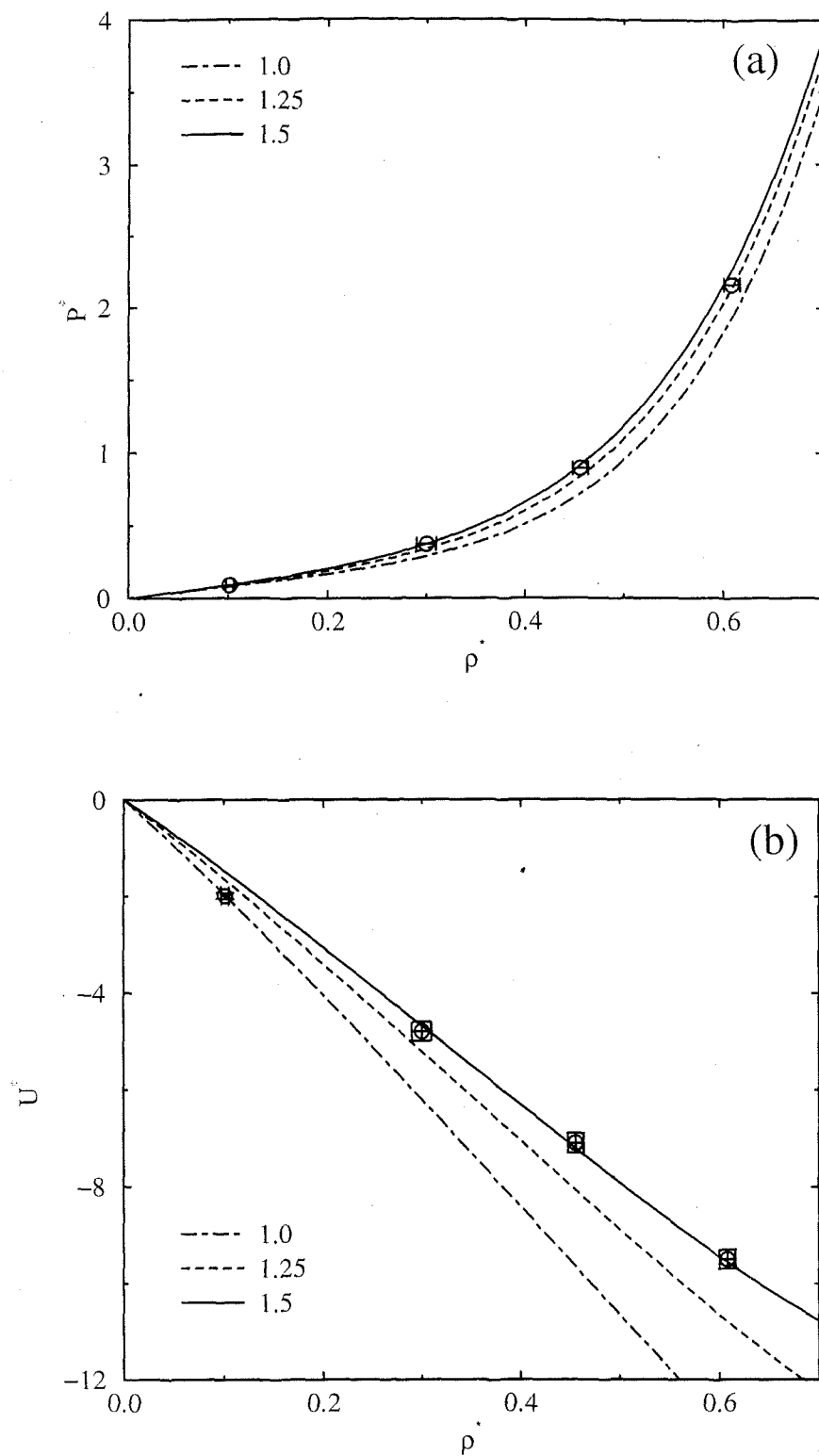


Figura 5.5: (a) Presión y (b) energía interna de una mezcla binaria no asociante(1) + asociante(2), con cuatro segmentos ($m_1 = m_2 = 4$), $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$, $\epsilon^{HB} = 30\epsilon_{22}$ y $T^* = 3.5$. Se muestran los resultados para los distintos valores de $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$. Las curvas son los resultados de la teoría y los símbolos son los resultados de simulación para $\epsilon_{11} = 1.5\epsilon_{22}$.

P^*	$\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$	ρ^*	$-U^*$
0.091	1.5	0.100(4)	1.99(7)
0.373	1.5	0.30(1)	4.8(2)
0.901	1.5	0.46(1)	7.2(2)
2.166	1.5	0.612(4)	9.5(1)
0.095	2.0	0.100(4)	1.68(6)
0.415	2.0	0.308(8)	4.2(1)
0.994	2.0	0.464(8)	6.2(1)
2.311	2.0	0.608(8)	8.0(2)
0.100	3.0	0.101(3)	1.42(4)
0.460	3.0	0.312(8)	3.5(1)
1.089	3.0	0.464(8)	5.1(1)
2.453	3.0	0.612(8)	6.6(2)
0.106	6.0	0.10(3)	1.13(4)
0.508	6.0	0.312(8)	2.77(8)
1.189	6.0	0.468(8)	3.9(1)
2.593	6.0	0.62(1)	4.9(2)

Tabla 5.4: Resultados de simulación en el colectivo Monte Carlo NPT de mezclas de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con diferentes energías de dispersión $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$, el mismo tamaño de segmento y longitud de cadena $m_1 = m_2 = 4$.

sea capaz de describir correctamente el comportamiento termodinámico de estas mezclas es fácilmente explicable, ya que el término que tiene en cuenta la formación de cadenas no precisa reglas de mezcla. Esta contribución se deriva directamente de la teoría de perturbaciones termodinámica de Wertheim [22–25], que tiene en cuenta de forma explícita la composición en sistemas multicomponentes.

Para entender el efecto de la asociación sobre las propiedades termodinámicas se ha estudiado una mezcla de cadenas homonucleares no asociantes y asociantes. El primer componente es una molécula no asociante con cuatro segmentos ($m_1 = 4$). El segundo es una cadena asociante ($m_2 = 4$) con un punto activo (potencial de pozo cuadrado) colocado en uno de los extremos finales de la cadena, caracterizado por una energía de asociación $\epsilon^{HB} = 30\epsilon_{22}$. La figura 5.5 muestra la presión y la energía interna. También se ha estudiado la fracción de moléculas no asociadas (figura 5.6), como funciones de la densidad, para una mezcla equimolar de los componentes anteriores. Los tamaños de los segmentos son iguales, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$, y las energías de dispersión estudiadas son $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.5, 1.25$ y 1.0 . Las diferentes curvas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* para los distintos valores de $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$ estudiados. Los círculos son los resultados de las simulaciones moleculares para $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.5$ (tabla 5.5). Como se puede apreciar, las tres magnitudes obtenidas se describen correctamente mediante la ecuación en todo el rango de densidades. Es interesante destacar que la SAFT, a diferencia de otras ecuaciones de estado, es capaz de proporcionar información sobre las especies asociadas. X , la fracción

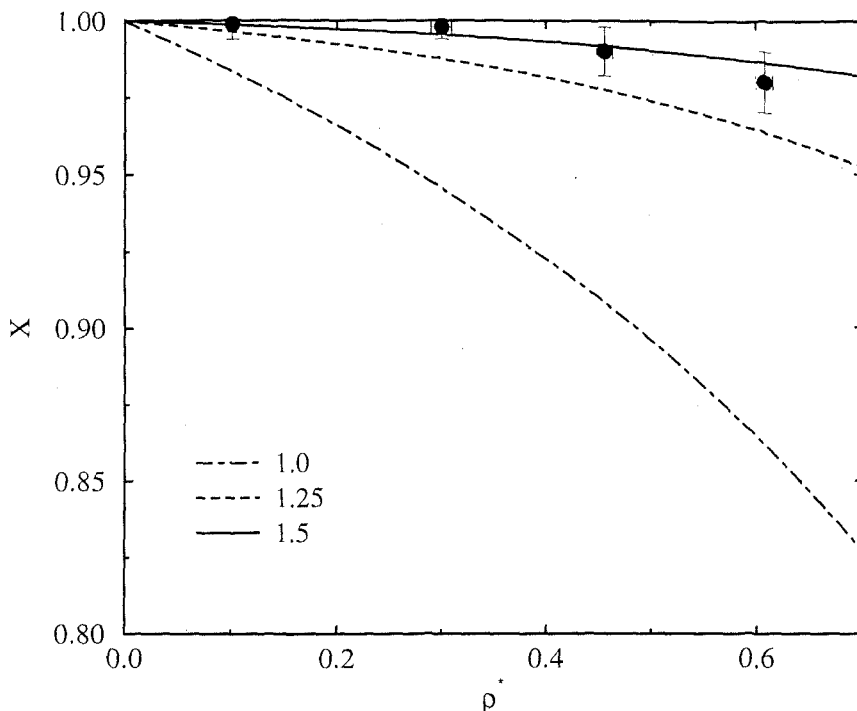


Figura 5.6: Fracción de moléculas no asociadas por el punto activo de la molécula 2, como función de la densadad, del sistema descrito en la figura 5.5.

P^*	ρ^*	$-U^*$	X
0.091	0.101(4)	1.99(6)	0.999(5)
0.373	0.30(1)	4.8(2)	0.998(4)
0.899	0.456(8)	7.1(2)	0.99(2)
2.162	0.608(8)	9.5(2)	0.98(3)

Tabla 5.5: Resultados de simulación en el colectivo NPT de una mezcla equimolar de cadenas Lennard-Jones no asociantes(1) y asociantes(2) a $T^* = 3.5$. Las moléculas tienen energía de dispersión $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.5$, el mismo tamaño de segmento, longitud de cadena $m_1 = m_2 = 4$ y energía de asociación $\epsilon^{HB} = 30\epsilon_{22}$.

de moléculas no asociadas, se puede obtener también mediante simulación molecular, y presenta un comportamiento decreciente con la densadad del sistema, como es de esperar. Los errores cometidos en la simulación son consecuencia del hecho que esta magnitud es muy fluctuante, aunque su valor medio es correctamente predicho por la *Soft-SAFT*. Es posible obtener valores más pequeños de los errores sin más que realizar los promedios sobre bloques de mayor tamaño.

Equilibrio de fases

En este trabajo también se ha obtenido el comportamiento de cadenas Lennard-Jones bajo condiciones subcríticas. El primer sistema estudiado ha sido una mezcla de dímeros homonucleares no asociantes Lennard-Jones ($m_1 = m_2 = 2$). Las moléculas de los dos componentes tienen el mismo tamaño de segmento ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$) y las energías de dis-