

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, $\text{\LaTeX}$ 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, Ulían, 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 avoids 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 hidrocarburos 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-alcanos mediante la <i>Soft-SAFT</i>	154
5.4.2	Miscibilidad parcial en mezclas binarias metano + n-alcano	161
5.5	Determinación de puntos tricríticos en n-alcanos 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 + alcano	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 , interaccionan 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 *Soft-SAFT* 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 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. 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 *Soft-SAFT* 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 Fracción 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 *Soft-SAFT*. 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-butenos) 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 <i>Soft-SAFT</i> 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-alcanos. 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 <i>Soft-SAFT</i>	123
5.22	Presiones de vapor (a) y representación de Clausius-Clapeyron (b) para los 1-alcanos estudiados. Las curvas son los resultados de la <i>Soft-SAFT</i> y los símbolos representan los resultados experimentales de la figura 5.21.	125
5.23	Predicciones de la <i>Soft-SAFT</i> 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 <i>Soft-SAFT</i> . 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 <i>Soft-SAFT</i> 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-alcenos. 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-alceno. 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-alceno. 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-alceno (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 $T=192\text{K}$ y $P=4.4\text{MPa}$ respectivamente. Todas las predicciones de *Soft-SAFT* se han obtenido utilizando los parámetros escalados. A estas condiciones el sistema exhibe línea de tres fases L_1+L_2+G e inmiscibilidad L_1+L_2 . En (b) se puede apreciar la temperatura crítica inferior de la mezcla (LCST) a $P=4.4\text{MPa}$ 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 *Soft*-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) $T=333.15\text{K}$. La curva discontinua es la predicción de la *Soft*-SAFT y la continua el ajuste al azeótropo. (b) Predicciones de la *Soft*-SAFT (líneas continuas) a $T=\text{XXXXXXXXXXXX}$. 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 *Soft*-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 *Soft*-SAFT utilizando (a) las reglas de vdW (inferior) y las PHC (superior) y (b) el fluido de referencia de Johnson *et al.* (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 *Soft*-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 *Soft*-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
- 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 *Soft*-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 $8\text{\AA}$	220
6.9	(a) Isotherma de adsorción y (b) energía gran potencial del nitrógeno en un poro de alúmina ($H=40\text{\AA}$) 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 $6.5\text{\AA}$. 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 $58\text{\AA}$ (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 $8\text{\AA}$ (rombos), $13.5\text{\AA}$ (triángulos arriba) y $38.375\text{\AA}$ (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 re-
presentan 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 aproxi-
mación 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 re-
presentan 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 re-
sultados predichos por la teoría y el resto de símbolos son las isotermas par-
ciales 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 re-
presentan 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 aproxi-
mación 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-alcanos 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 Coeficientes 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 *et al.* [86] han tratado como ajustables (ver tabla A.3). 248

A.2 Coeficientes 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 *et al.* [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 *et al.* [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 Coeficientes 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*-alcanos, 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

¹ En 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 *Perturbed 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 interaccionan 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, asoci: 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 las 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).

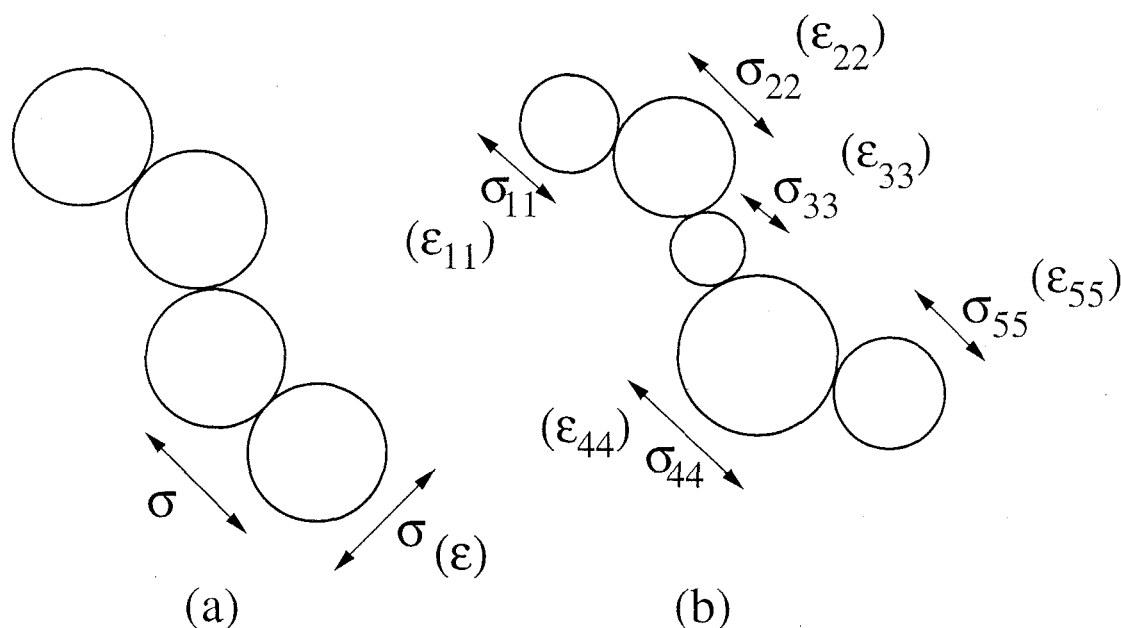


Figura 2.1: Vista bidimensional de una cadena Lennard-Jones (a) homonuclear con diámetro de segmento σ y energía de dispersión ϵ , y (b) heteronuclear con diámetros de segmento σ_{ii} y energías de dispersión ϵ_{ii} . La longitud de enlace entre segmentos consecutivos se elige de modo que éstos sean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

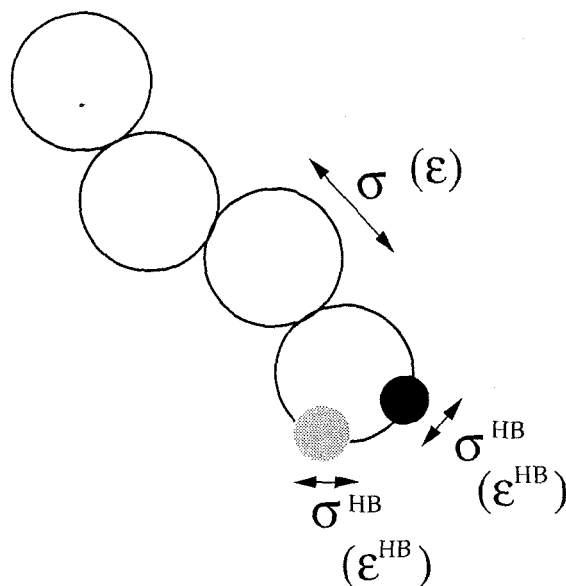


Figura 2.2: Vista bidimensional de una cadena Lennard-Jones homonuclear con dos puntos asociantes. El diámetro de segmento es σ y energía de dispersión es ϵ . Los puntos asociantes tienen un tamaño σ^{HB} y una energía de interacción ϵ^{HB} .

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 $\rho_m^* = \rho/\sigma_m^3$. 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

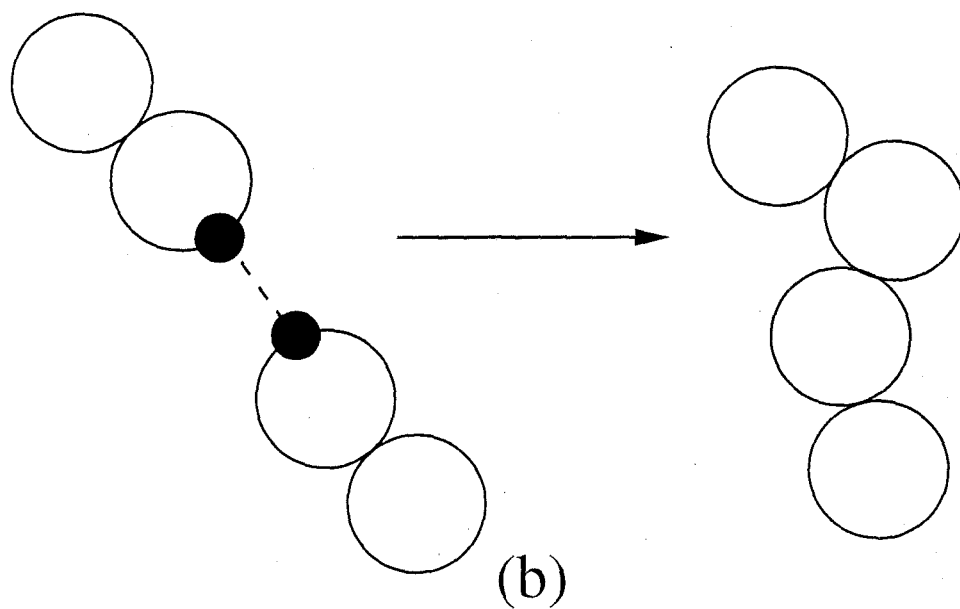
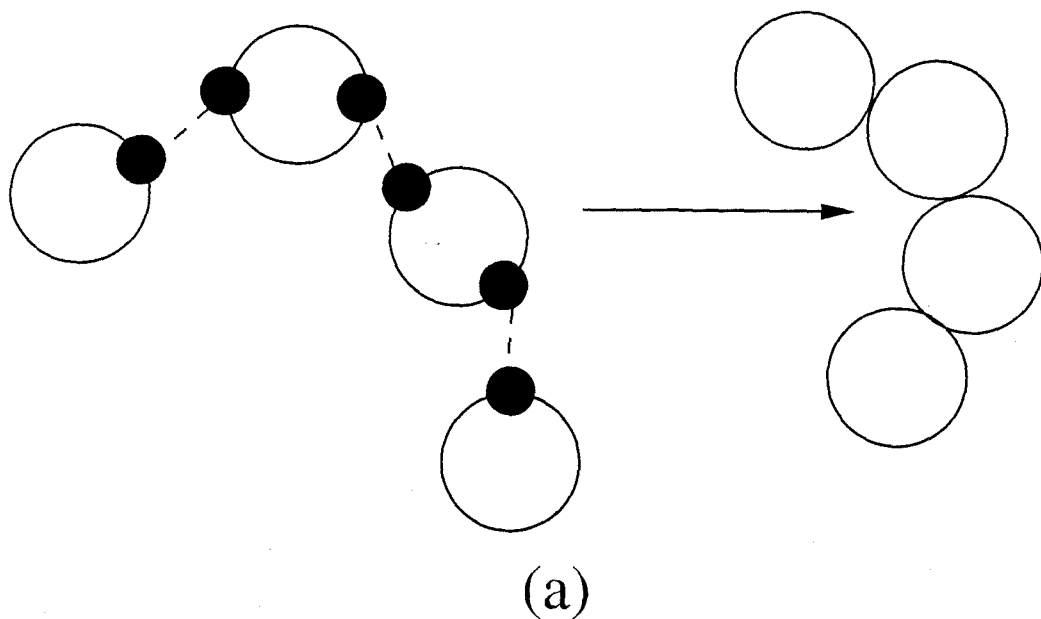


Figura 2.3: Representación de la formación de una cadena mediante la teoría de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita utilizando (a) un fluido de referencia de monómeros y (b) uno de dímeros.

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

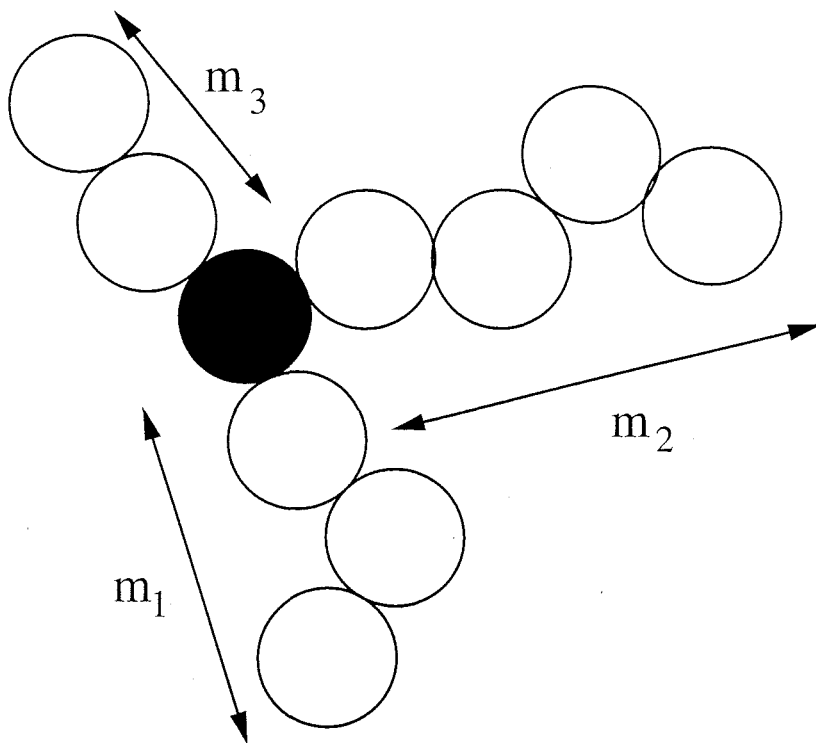


Figura 2.4: Vista bidimensional del modelo molecular de una cadena ramificada con tres brazos (segmentos claros) y un punto de articulación (segmento oscuro). El segmento de articulación está rigidamente enlazado a los brazos, con un ángulo de enlace de 180 grados. Los enlaces entre los segmentos de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

monómeros que interaccionan 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 Boublik [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

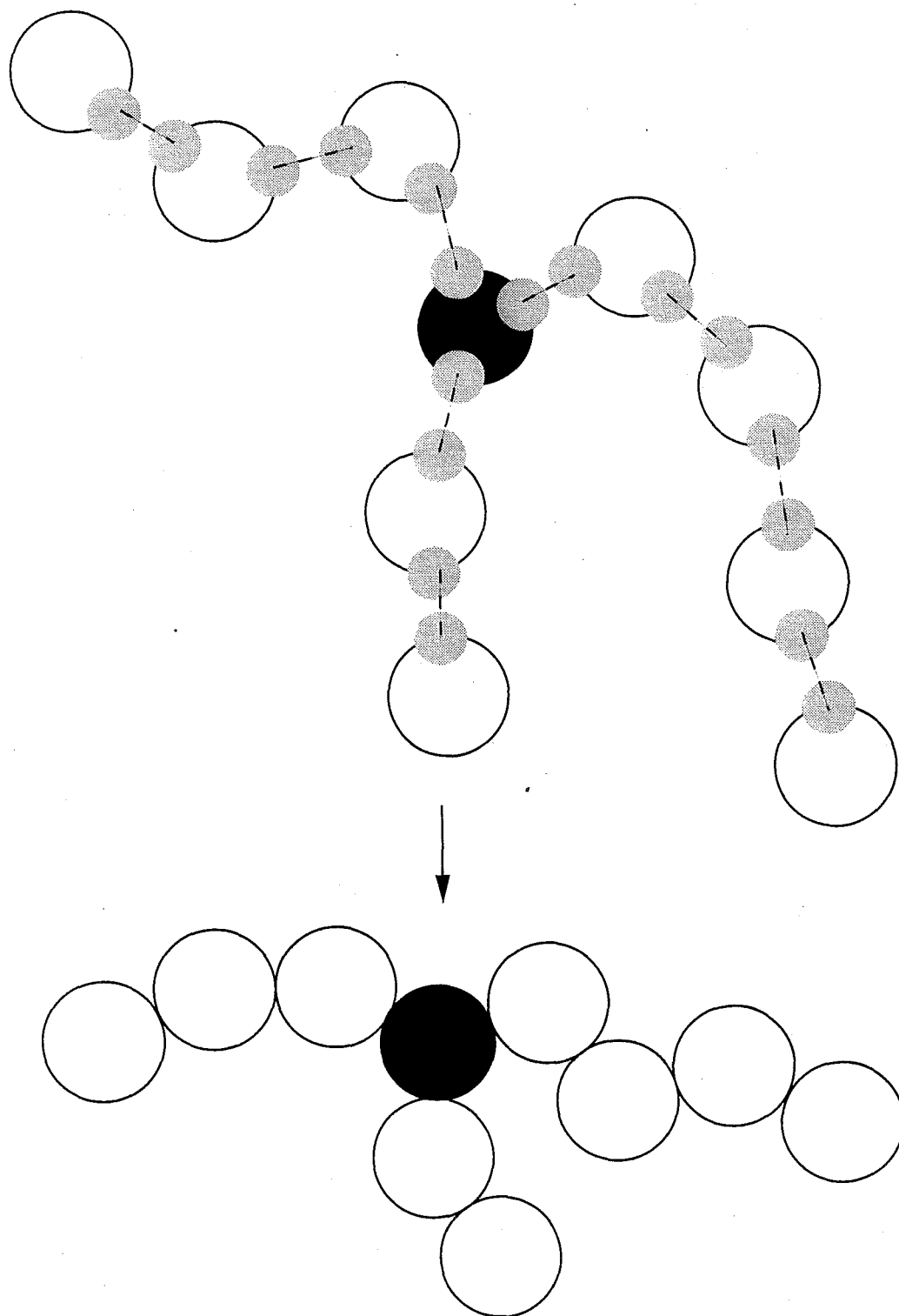


Figura 2.5: Representación de la formación de una cadena ramificada utilizando el primer y segundo orden de perturbaciones de Wertheim en el límite de asociación infinita. Los segmentos claros pertenecen a los brazos de la cadena (enlaces completamente flexibles) y el oscuro (enlazado rígidamente, 180 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 es pequeño, lo que permite aproximar la expresión (2.52) de forma muy exacta como:

$$A_{TPT2}^{art} = -N_c k_B T \ln \left\{ \frac{(1 + \sqrt{1 + 4\lambda})^m}{2^m \sqrt{1 + 4\lambda}} \right\} \quad (2.62)$$

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 procesamiento 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 tipo 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 isothermas 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:

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

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 interaccionen 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, poseen 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], Dominici [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 inhomogeneos 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 $\omega^{(\alpha)}(\mathbf{r})$, 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, $\text{acc}(i \rightarrow f)$. El principio de balance detallado se puede escribir entonces de la forma:

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

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 posibles 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 interacciona 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 interaccionan 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} .

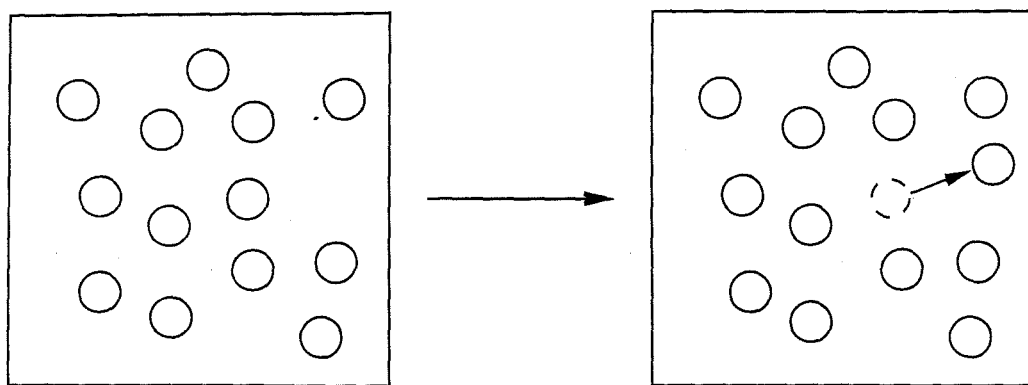


Figura 4.1: Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de desplazamiento.

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 interaccione 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]:

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

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

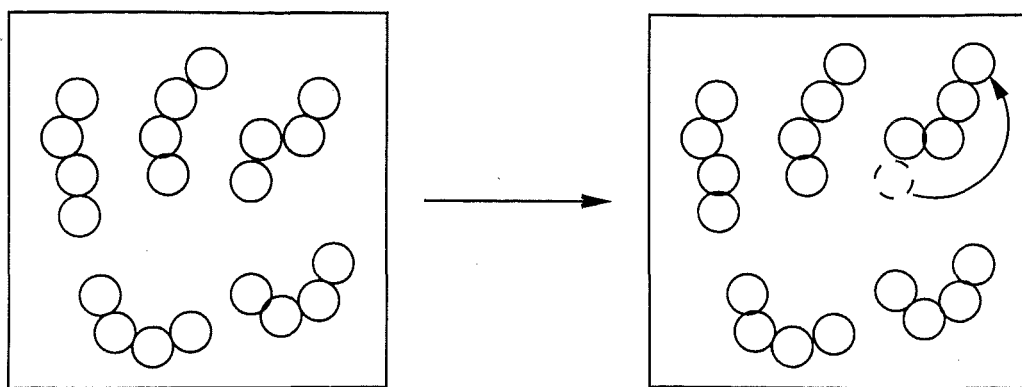


Figura 4.2: Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de reptación de cadenas.

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.

Quando 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 $\text{acc}(i \rightarrow f) = \min(1, W_{i \rightarrow f})$, con la transición de probabilidad dada en este caso por [171, 172]:

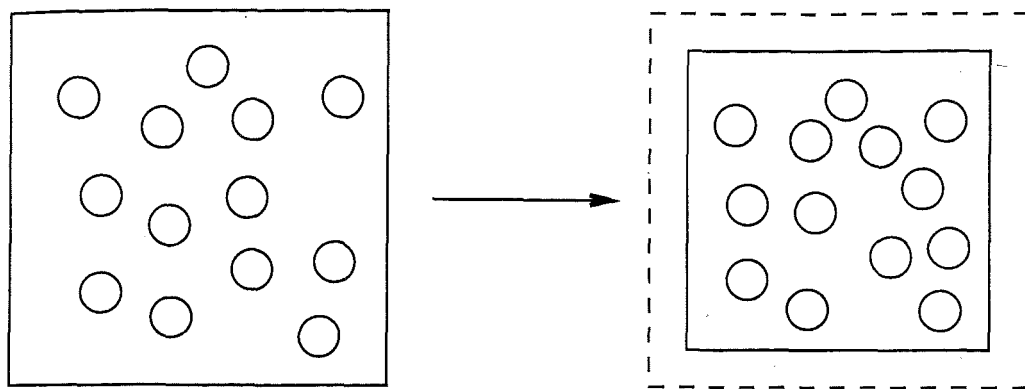


Figura 4.3: Diagrama esquemático del movimiento Monte Carlo de cambio de volumen de la caja de simulación.

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

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.

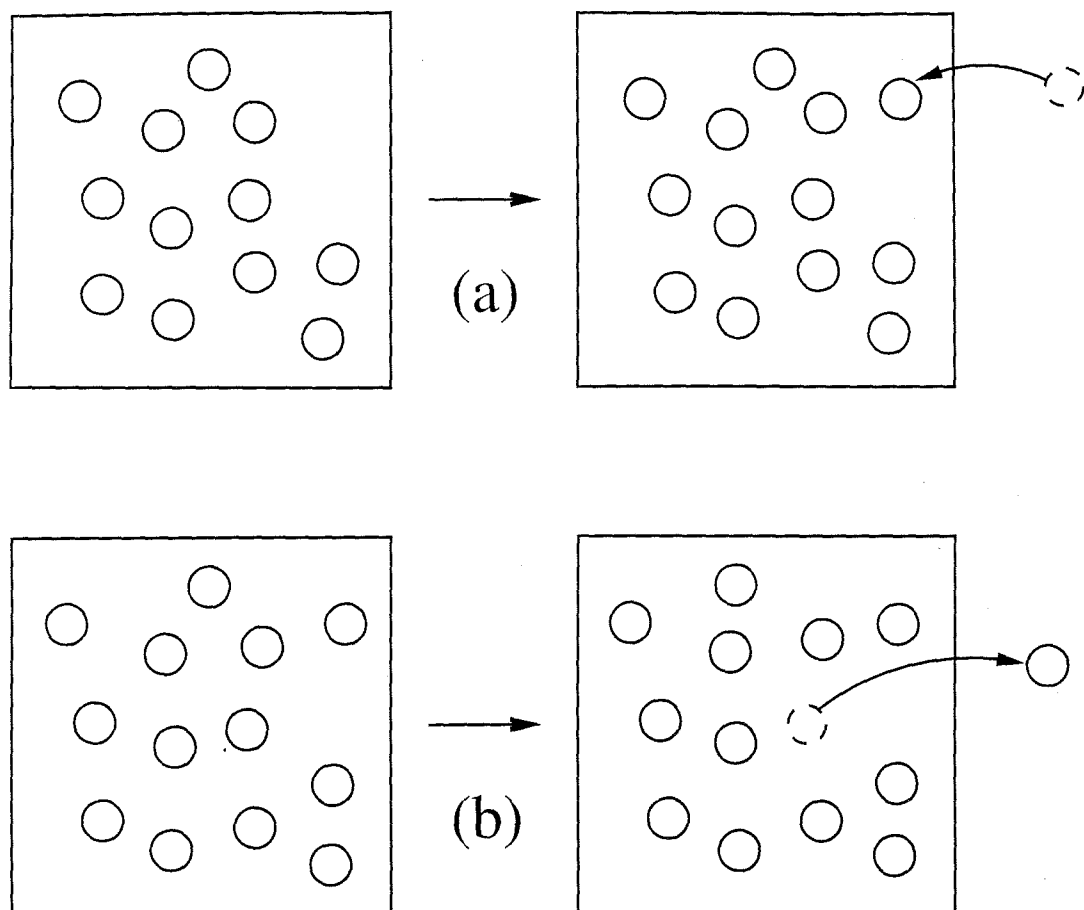


Figura 4.4: Diagrama esquemático de los movimientos Monte Carlo de inserción y destrucción de moléculas en la caja de simulación.

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.

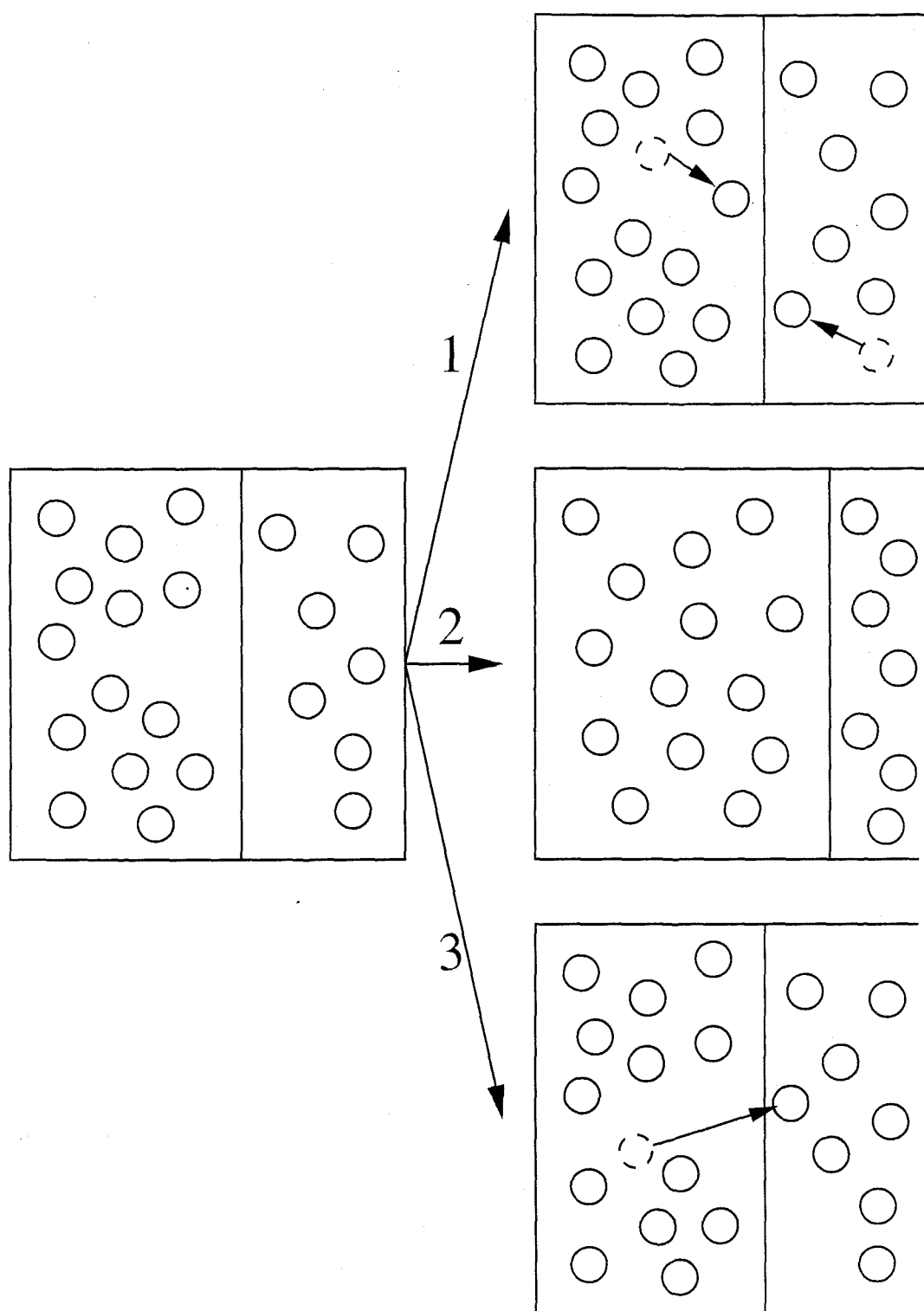


Figura 4.5: Esquema representativo de los movimientos Monte Carlo que se realizan durante una simulación molecular en el colectivo de Gibbs.

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]:

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

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]:

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

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]:

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

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 $2 \cdot 10^5$ 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

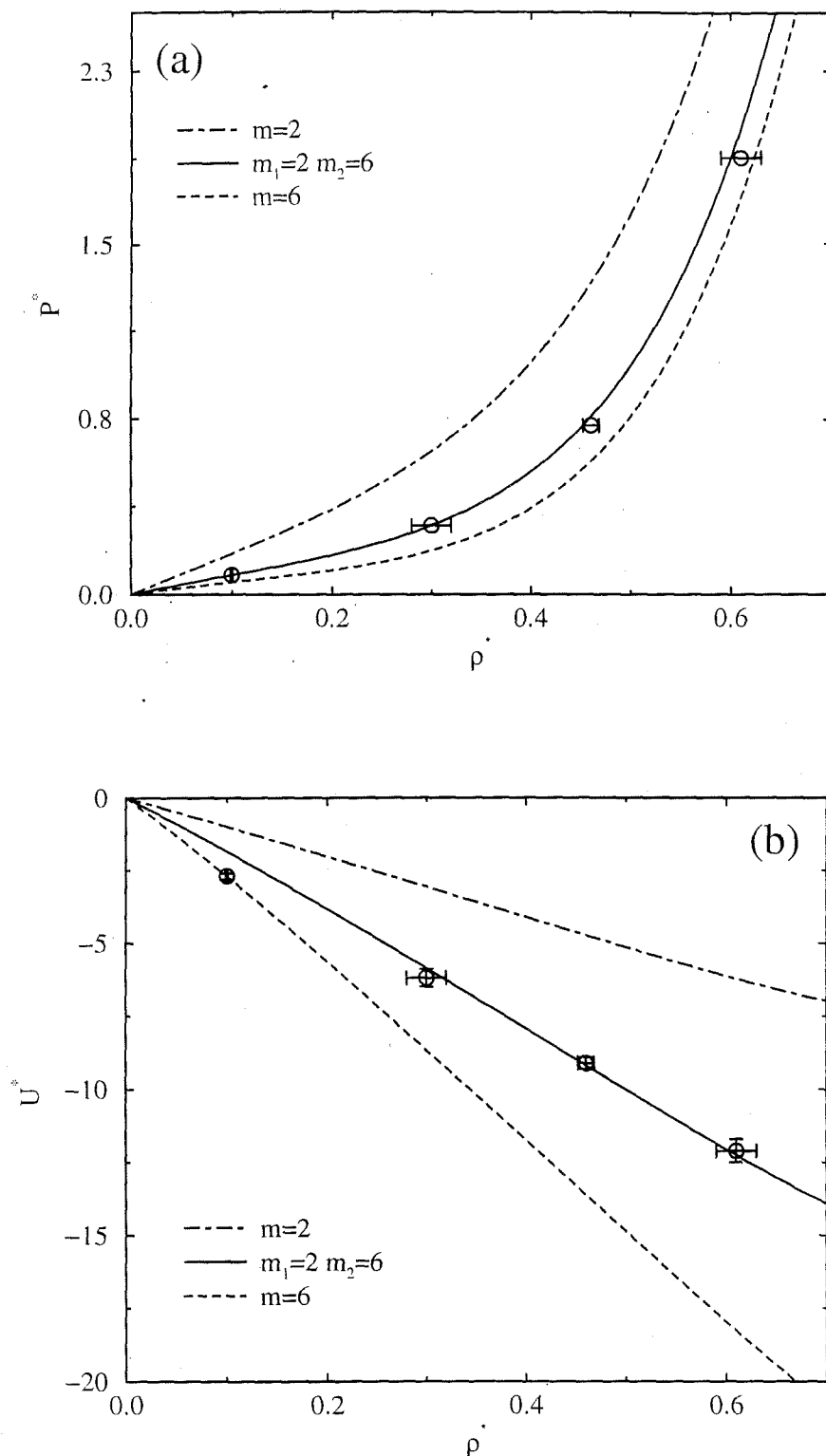


Figura 5.1: (a) Presión y (b) energía interna, como funciones de la densidad reducida de segmento ρ^* , de cadenas Lennard-Jones no asociantes a $T^* = 3.5$, con $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ y $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* para distintas longitudes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

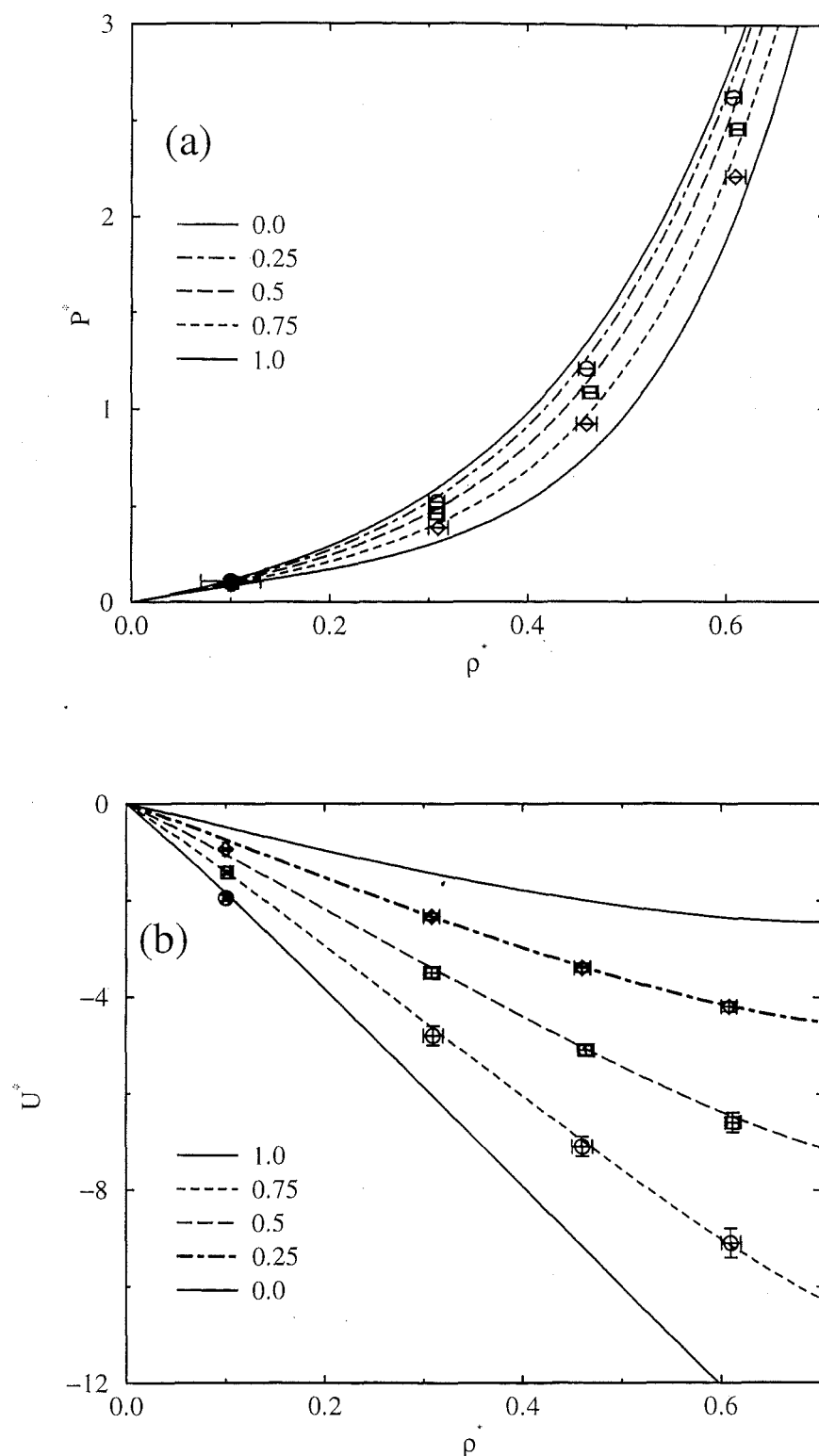


Figura 5.2: (a) Presión y (b) energía interna, como funciones de la densidad, de una mezcla binaria a diferentes composiciones y $T^* = 3.5$. Las cadenas tienen la misma longitud ($m_1 = m_2 = 4$) y tamaño de segmento ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$), y la energía de dispersión es $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 3$. 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

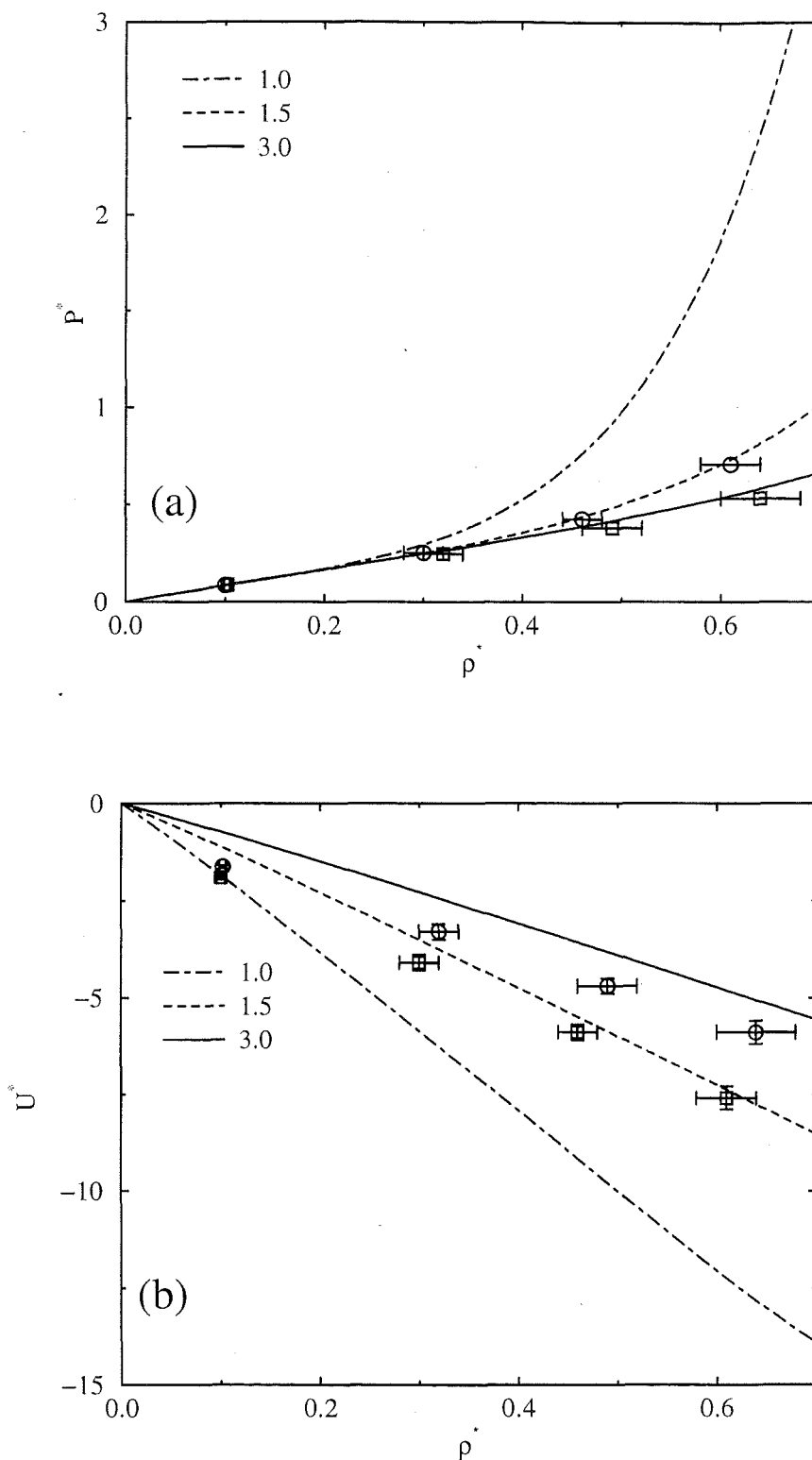


Figura 5.3: (a) Presión y (b) energía interna de mezclas de cadenas no asociantes Lennard-Jones con cuatro segmentos a $T^* = 3.5$. La energía de dispersión es la misma en los dos componentes, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$. Los resultados teóricos se representan mediante curvas y los de simulación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

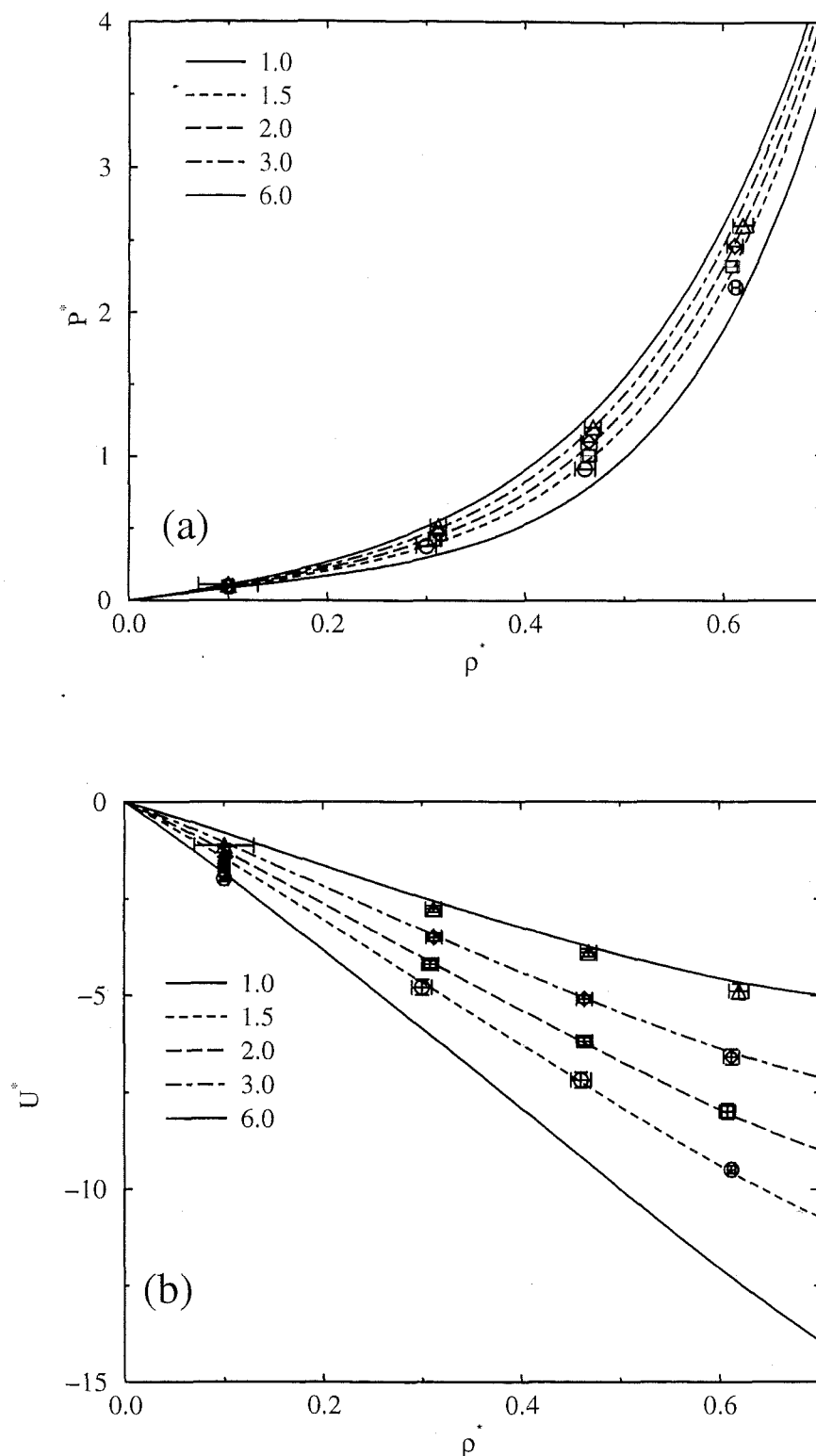


Figura 5.4: (a) Presión y (b) energía interna de mezclas binarias de cadenas, con $m_1 = m_2 = 4$ y $T^* = 3.5$. Los tamaños de segmento de ambos componentes son iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$). Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos son los resultados de simulación,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

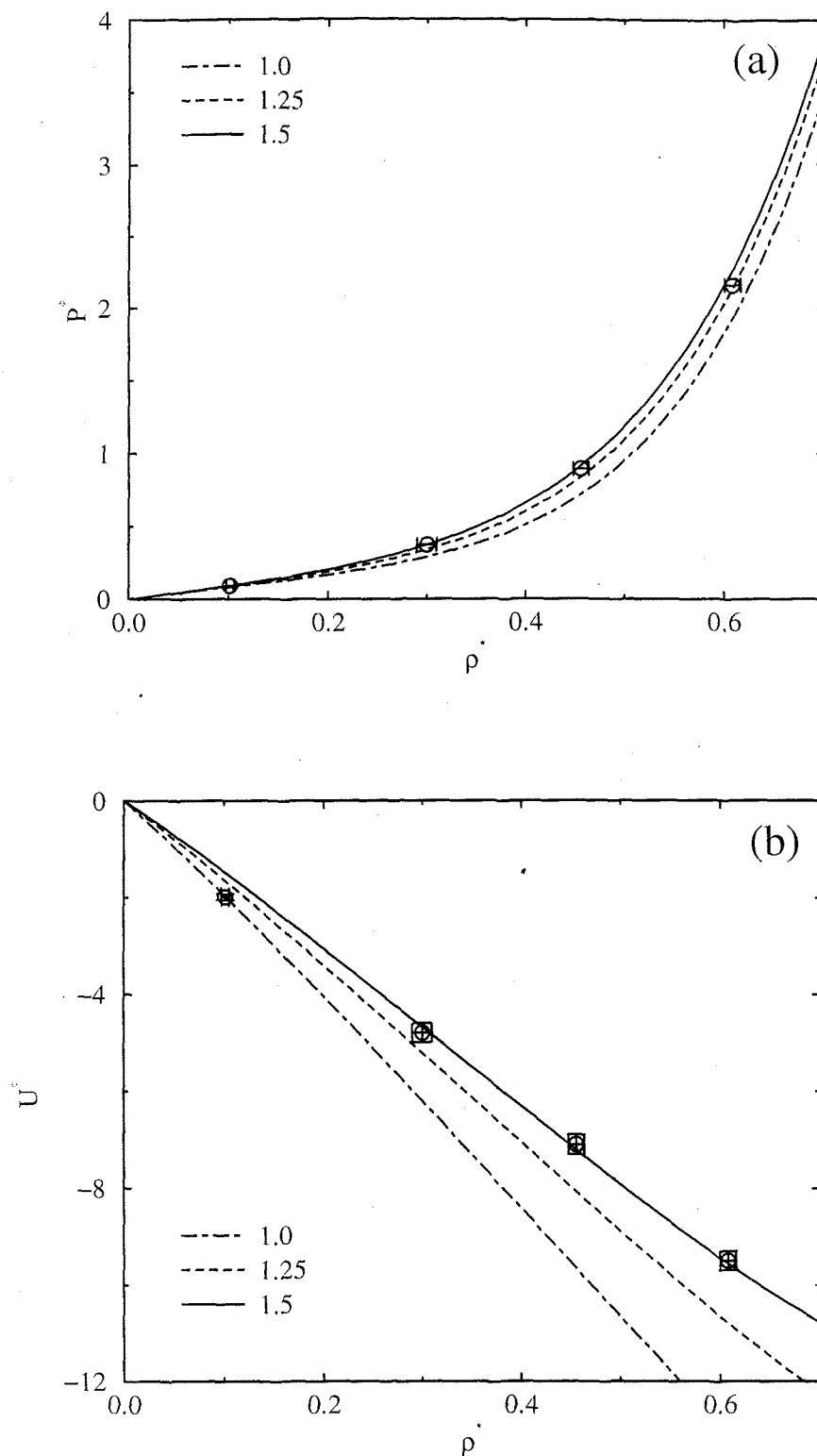


Figura 5.5: (a) Presión y (b) energía interna de una mezcla binaria no asociante(1) + asociante(2), con cuatro segmentos ($m_1 = m_2 = 4$), $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$, $\epsilon^{HB} = 30\epsilon_{22}$ y $T^* = 3.5$. Se muestran los resultados para los distintos valores de $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$.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

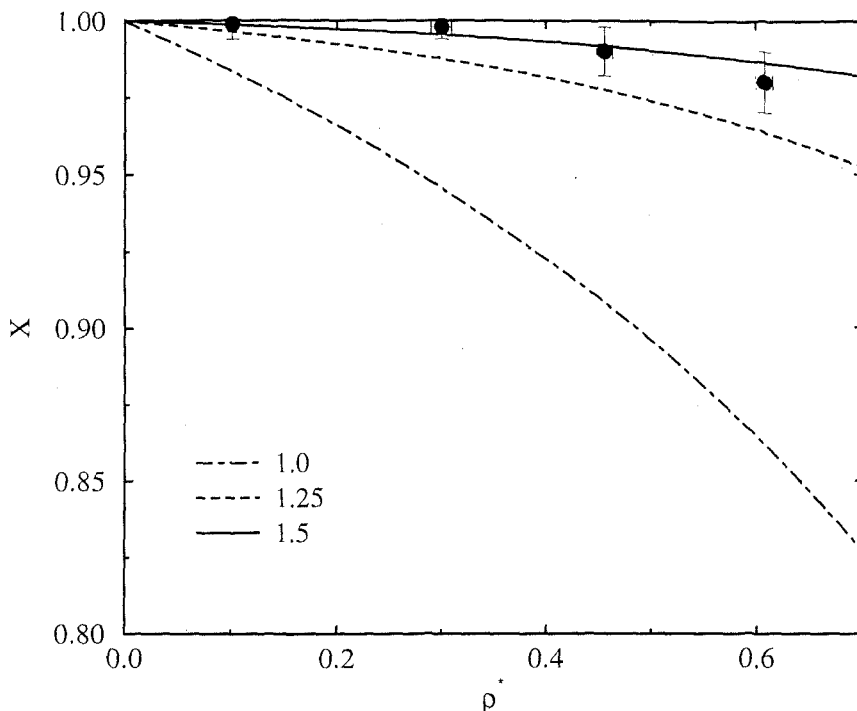


Figura 5.6: Fracción de moléculas no asociadas por el punto activo de la molécula 2, como función de la densidad, del sistema descrito en la figura 5.5.

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 densidad 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-

P^*	ρ_l^*	ρ_v^*	x	y
0.03	0.61(1)	0.060(8)	0.727(9)	0.47(5)
0.04	0.58(2)	0.086(6)	0.30(2)	0.55(3)
0.05	0.52(2)	0.12(2)	0.37(2)	0.19(3)
0.06	0.40(4)	0.18(2)	0.16(7)	0.11(2)

Tabla 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 $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.33$.

presión están relacionadas de la forma $\epsilon_{11} = 1.33\epsilon_{22}$. La figura 5.7(a) muestra el diagrama presión/densidad del sistema a $T^* = 1.4$. La curva corresponde a las predicciones de la *Soft-SAFT* y los círculos son los resultados de las simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs (tabla 5.6). La temperatura de la mezcla se ha elegido de modo que se encuentre entre las temperaturas críticas de los componentes puros. Como se puede apreciar, la *Soft-SAFT* es capaz de predecir de forma excelente el comportamiento obtenido mediante simulación en todo el rango de presiones de vapor estudiadas, excepto en las proximidades del punto crítico. Este defecto, propio de todas las ecuaciones de estado analíticas, se debe a que no se han considerado adecuadamente las fluctuaciones del sistema cuando éste se aproxima al punto crítico. La *Soft-SAFT* es también capaz de predecir con precisión el diagrama presión/composición. La figura 5.7(b) muestra el diagrama Px de la mezcla a la temperatura considerada. La composición se ha expresado mediante la fracción molar de cadenas del primer componente. La curva representa la predicción teórica y los círculos son los resultados obtenidos mediante simulación. Debido a que $T^* = 1.4$ se encuentra entre las temperaturas críticas de los componentes puros, el diagrama Px presenta un punto crítico¹ (igual que el diagrama presión/densidad), de modo que el sistema no exhibe mezclas ricas en el componente 2 más allá de la composición crítica de la mezcla ($T_{C,2}^* < T^* < T_{C,1}^*$). Como se puede observar en la figura 5.7 (b) el acuerdo entre teoría y simulación es excelente en todo el rango de composiciones.

Uno de los usos más importantes de cualquier ecuación de estado es la descripción del equilibrio líquido-vapor del sistema. Para comprobar la validez de las predicciones del equilibrio de fases mediante la *Soft-SAFT*, se ha llevado a cabo un estudio de la dependencia del mismo con la longitud de la cadena. Para ello se han utilizado simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs de cadenas Lennard-Jones de diferentes longitudes.

Quizás el punto más *débil* de la *Soft-SAFT* es que no tiene en cuenta adecuadamente las interacciones intramoleculares de las cadenas, con lo que se produce una predicción incorrecta del comportamiento de algunas propiedades, como la energía interna en el límite $\rho^* \rightarrow 0$ [44, 46–48]. Esto, en realidad, no es un defecto de la misma teoría, sino un resultado de las aproximaciones efectuadas al considerar únicamente el primer orden de la teoría de

¹La mezcla estudiada exhibe un comportamiento tipo I de acuerdo con la clasificación de Scott y Konynenburg [72–74], propio de sistemas cuyas moléculas son de tamaño similar y con energías de interacción del mismo orden.

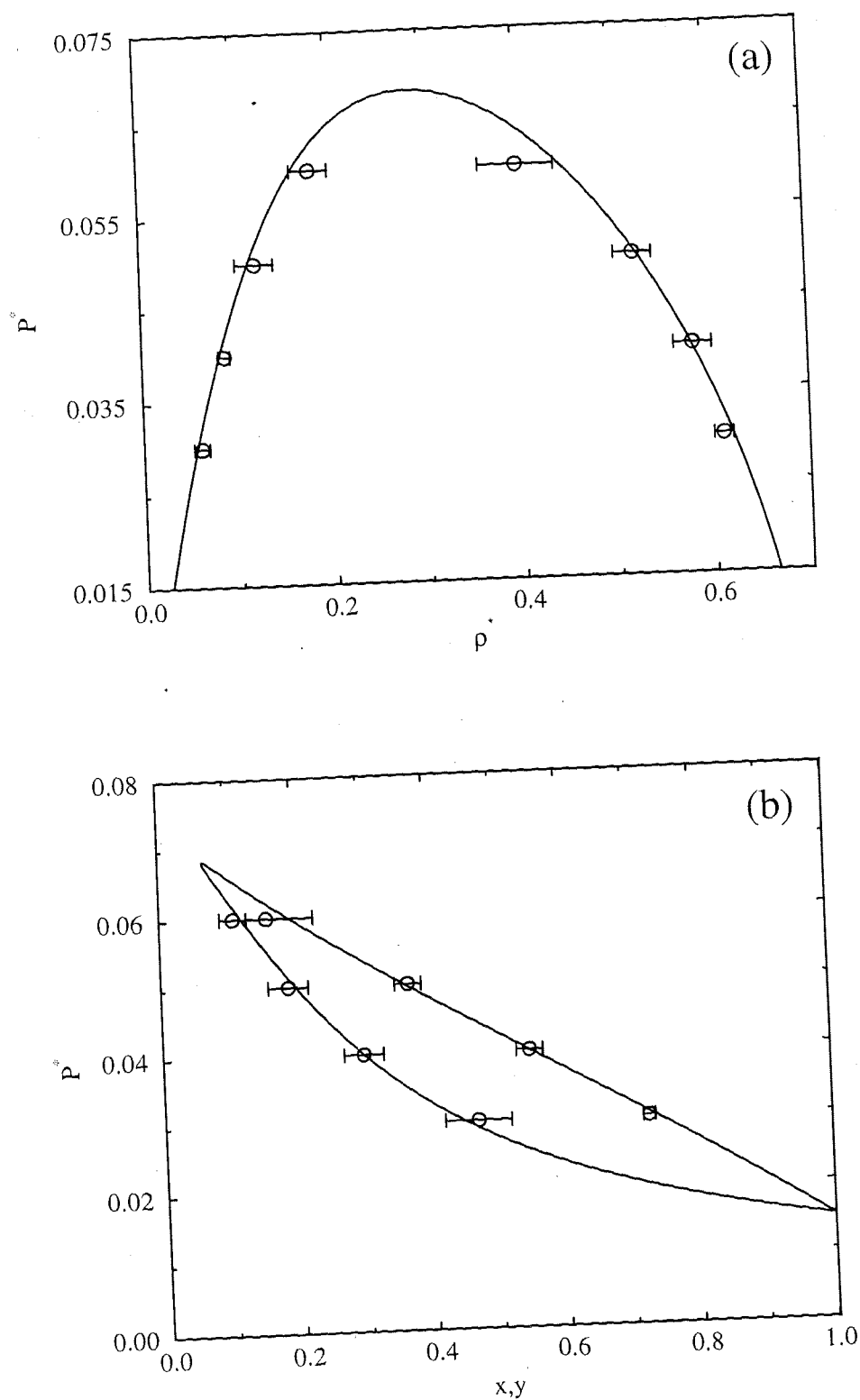


Figura 5.7: Diagramas presión/densidad (a) y presión/composición (b) para una mezcla de dímeros homonucleares con dos segmentos iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$) a condiciones subcríticas $T^* = 1.4$. La energía de dispersión entre segmentos de diferentes especies es $\epsilon_{11} = 1.33\epsilon_{22}$. Los símbolos son los resultados de simulación en el colectivo de Gibbs y las curvas representan las predicciones de la *Soft-SAFT*.

T^*	ρ_l^*	ρ_v^*
1.6	0.65(2)	0.04(2)
1.7	0.59(2)	0.036(6)
1.8	0.65(2)	0.057(6)
1.85	0.55(5)	0.066(3)

Tabla 5.7: Datos de simulación en el colectivo de Gibbs para un sistema puro de trímeros Lennard-Jones.

perturbaciones termodinámica de Wertheim [22–25]. En este nivel de aproximación, la estructura de la cadena de segmentos Lennard-Jones viene determinada por la función de distribución de pares de esferas del fluido de referencia, $g_{LJ}(r)$. Esta función de distribución junto con el primer orden de perturbaciones de la teoría únicamente tienen en cuenta la conectividad de los segmentos uno a uno (2 cuerpos) y no que en realidad los segmentos no consecutivos de la misma están unidos a través de otros. Dicho de otro modo, a bajas densidades los segmentos que forman las cadenas están correlacionados debido a que están conectados mediante enlaces flexibles. En primer orden de perturbaciones, la SAFT describe la estructura de la cadena mediante la función $g_{LJ}(r)$. En el límite asintótico $\rho^* \rightarrow 0$, esta función se comporta de la forma $g_{LJ}(r) \rightarrow e^{-\beta\phi_{LJ}(r)}$. Las propiedades termodinámicas de las cadenas están relacionadas con la función de distribución radial evaluada en $r = \sigma$. $g_{LJ}(\sigma) = 1$ indica que en el límite de bajas densidades la energía de formación de la cadena es nula y por lo tanto no se tienen en cuenta adecuadamente las interacciones intramoleculares. Cuando se aumenta la densidad del sistema a valores intermedios y altos, existen importantes interpenetraciones cadena-cadena, de modo que un segmento individual se encuentra rodeado de otros segmentos. Cuando la densidad aumenta se hace cada vez más difícil para el segmento *distinguir* si los vecinos con los que interacciona a su alrededor pertenecen a otra cadena o a la suya misma. Por lo tanto y como primera aproximación, la termodinámica de la cadena se puede describir mediante la estructura de un fluido esférico de referencia Lennard-Jones. Estos argumentos físicos aquí explicados son obviamente los mismos que sustentan las teorías de polímeros de Flory y Flory-Huggins [180].

Para comprobar el rango de validez de lo anteriormente expuesto y su influencia sobre el equilibrio de fases de cadenas, se ha utilizado el método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs para obtener el equilibrio líquido-vapor de un sistema de trímeros ($m = 3$) Lennard-Jones. Los resultados obtenidos mediante simulación (tabla 5.7) y las predicciones teóricas del modelo se muestran en la figura 5.8(a). Además de este sistema, se ha utilizado la *Soft-SAFT* para obtener las propiedades de coexistencia de cadenas Lennard-Jones de diferentes longitudes de segmento en un amplio rango: dos, tres, cuatro, ocho, dieciséis, veinte, treinta y dos, cincuenta y cien segmentos. Para más claridad se muestran los diagramas de fases en dos figuras: hasta $m = 16$ en la figura 5.8(a) y desde $m = 20$ hasta $m = 100$ en la 5.8 (b). Las diferentes curvas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* para distintas longitudes (ver leyenda de la figura) y los símbolos son los resultados de las simulaciones

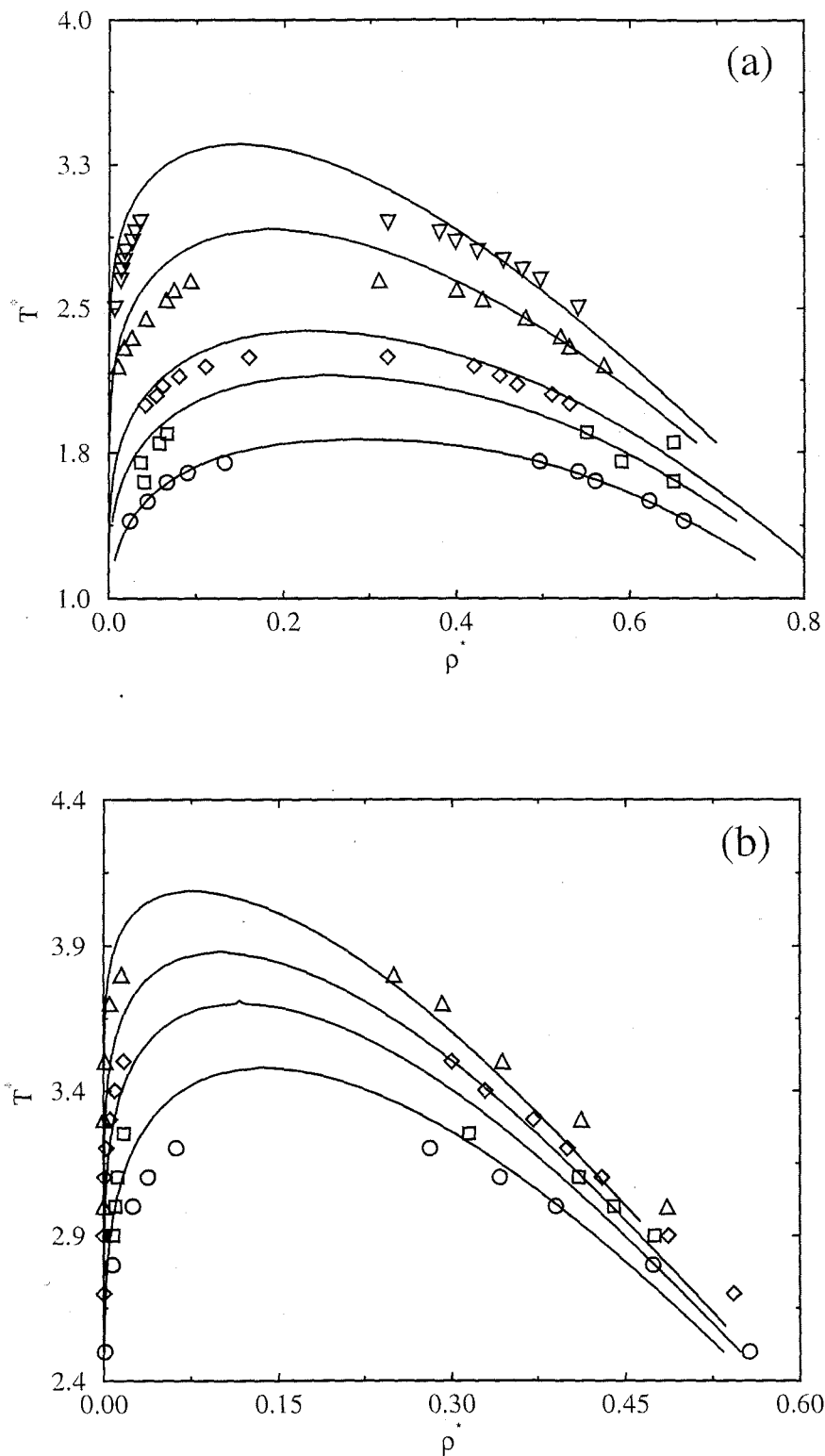


Figura 5.8: Equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones. En sentido creciente de la temperatura, las curvas son las predicciones de la teoría y los símbolos corresponden a resultados de simulación en el colectivo de Gibbs para longitudes de cadena: (a) $m = 2, 3, 4, 8$ y 16 ; (b) $m = 20, 32, 50$ y 100 .

en el colectivo de Gibbs para los sistemas estudiados. Los datos se han tomado de diversas fuentes: $m = 2$ de Dubey *et al.* [181], $m = 3$ de Blas y Vega [48], $m = 4, 8, 16$ y 32 de Escobedo y de Pablo [182] y $m = 20, 50$ y 100 de Sheng *et al.* [183].

En las figuras 5.8(a) y 5.8(b) se distinguen claramente tres rangos de longitudes de cadena en los que el acuerdo entre teoría y simulación es diferente. A bajas longitudes, $m = 2, 3$ y 4 , la comparación entre ambas es excelente. Conforme aumenta la longitud de la cadena (longitudes intermedias), para $m = 8, 16$ y 20 , las diferencias entre teoría y simulación aumentan claramente. Por último para longitudes altas, $m = 32, 50$ y 100 , se puede apreciar como se produce una mejora en el acuerdo entre los resultados de la *Soft-SAFT* y los datos de simulación.

Tal y como se ha comentado anteriormente, al aumentar la longitud de cadena se produce un incremento de las interacciones intramoleculares, dominando sobre las intermoleculares (en especial en la fase vapor) que la ecuación no describe adecuadamente debido al uso del primer orden de perturbaciones. Este fenómeno produce un cálculo erróneo a lo largo de la curva de coexistencia para longitudes intermedias de cadena. Al seguir aumentando la longitud la densidad local del sistema se va haciendo más homogénea, produciéndose interpenetraciones cadena-cadena importantes. En este régimen la estructura del fluido de cadenas es muy similar al de un fluido formado por sus segmentos a la misma densidad, por lo que el acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados de simulación aumenta ligeramente.

Por último mencionar que los resultados de simulación de las cadenas de longitud $m = 20, 50$ y 100 corresponden a un modelo molecular diferente al utilizado en este trabajo (ver capítulo 2 para más detalles): se trata de un modelo armónico entre segmentos Lennard-Jones adyacentes (*bead-spring polymeric model*) [183]. Estas simulaciones se han incluido para comprobar si la teoría es sensible a los detalles del modelo molecular. Como se observa en la figura 5.8(b), el acuerdo entre teoría y simulación es mayor en la rama líquida de la curva de coexistencia, como es de esperar por lo anteriormente comentado. Sin embargo, aunque la descripción de la fase líquida sea correcta, la igualdad de la presión y el potencial químico en ambas fases produce desviaciones tanto en la región de vapor como en la del líquido.

Aplicación de la *Soft-SAFT-D* al equilibrio de fases

La ecuación de estado *Soft-SAFT*, basada en el primer orden de la teoría de perturbaciones propuesta por Wertheim [22–25], aunque describe correctamente el comportamiento termodinámico de cadenas Lennard-Jones en un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones, no tiene en cuenta de forma correcta el límite de bajas densidades.

Una de las posibles alternativas para resolver el problema consiste en utilizar órdenes superiores de la teoría. El segundo y el tercer orden de perturbaciones tienen en cuenta la correlación, y por lo tanto, la estructura de grupos de tres y cuatro segmentos consecutivos respectivamente. Sin embargo se desconocen casi por completo las funciones de distribución

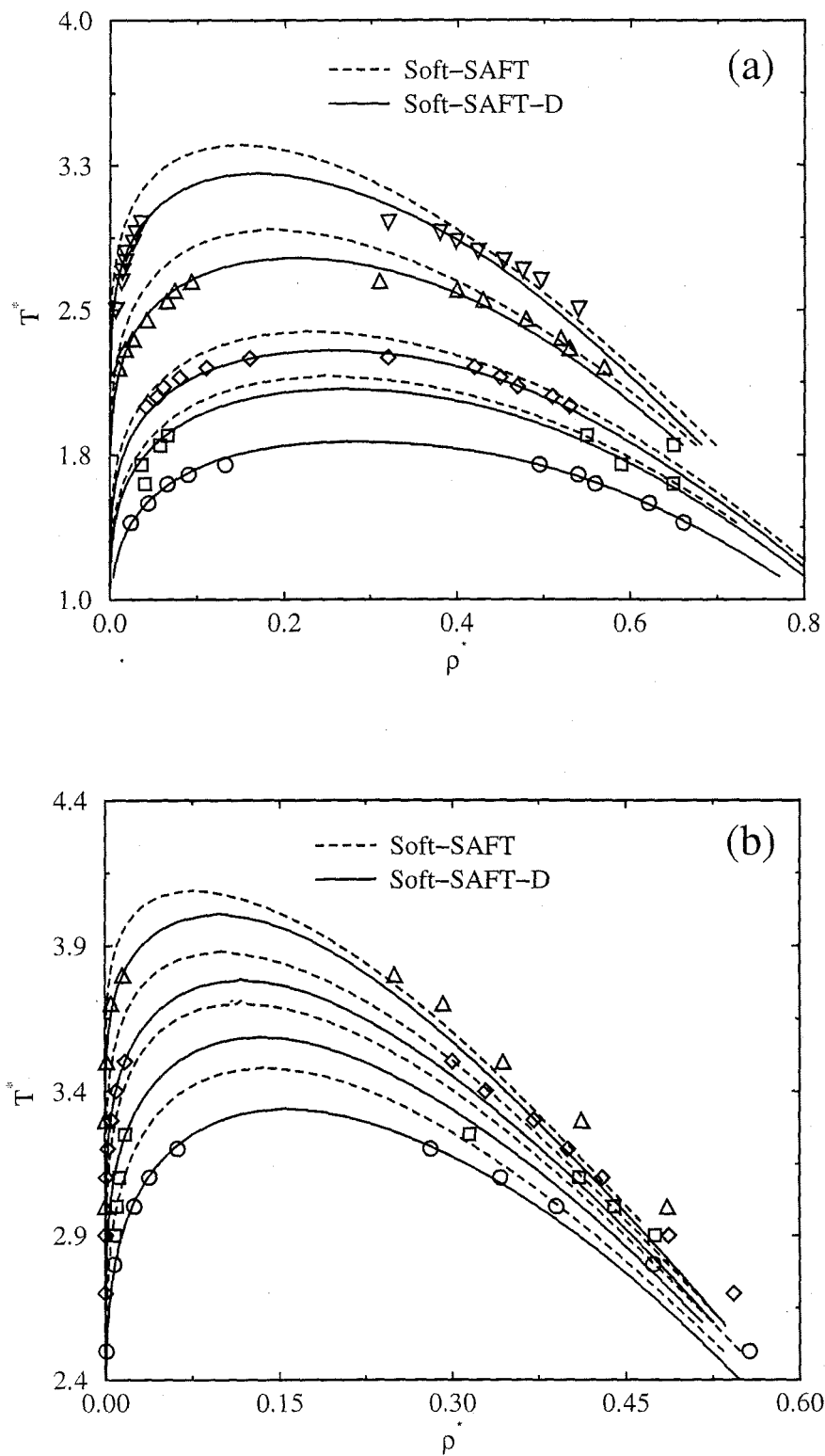


Figura 5.9: Equilibrio líquido-vapor de los sistemas estudiados en la figura 5.8 (ver leyenda anterior). Las curvas son las predicciones teóricas de las dos versiones utilizadas.

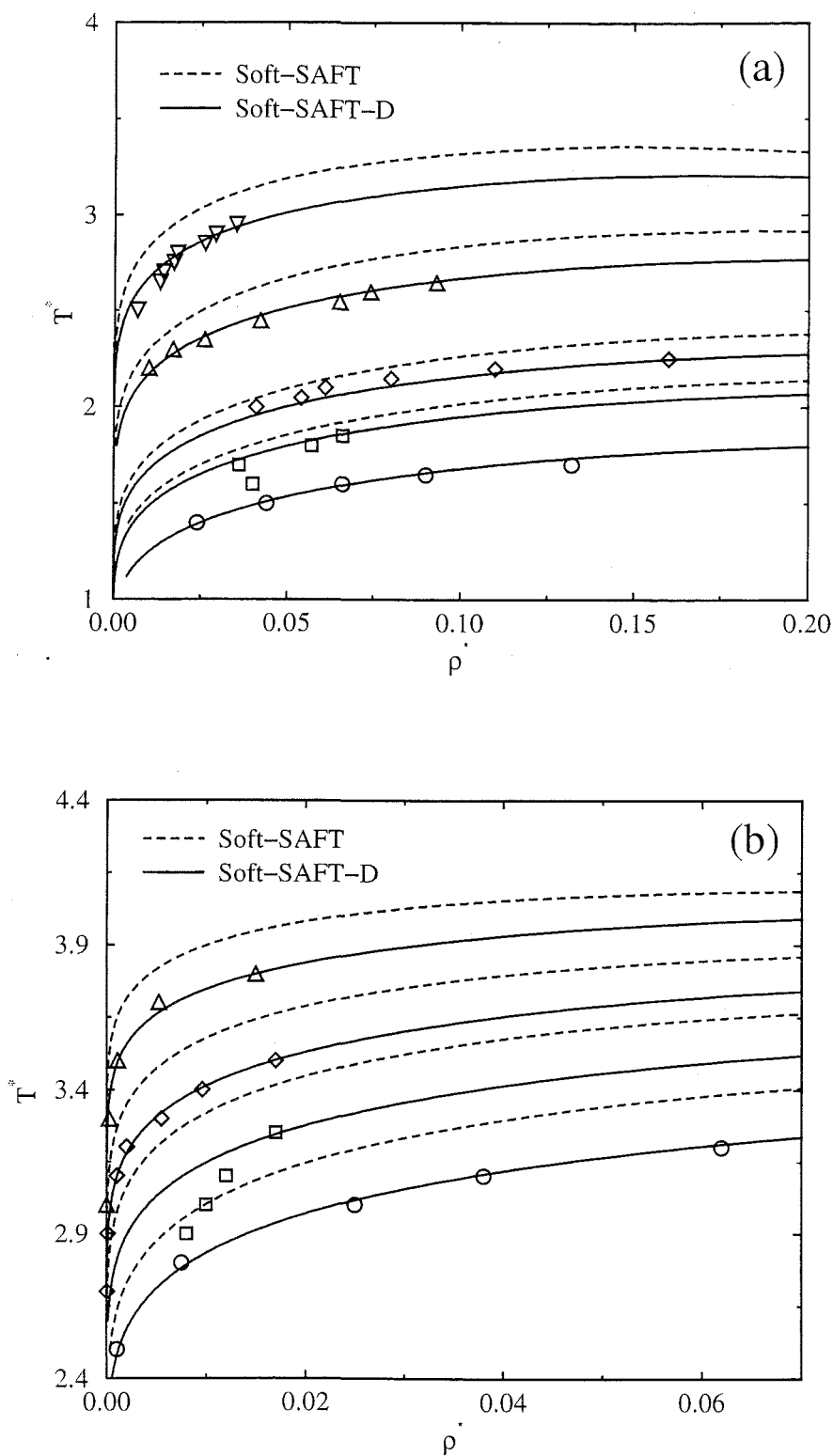


Figura 5.10: Ampliación de los diagramas de fases de los sistemas estudiados en la figura anterior correspondiente a la fase vapor.

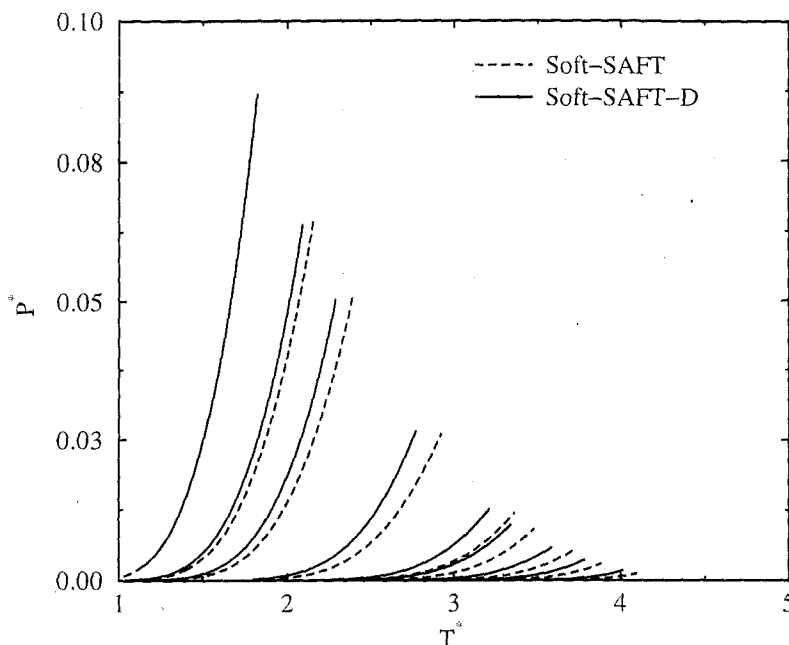


Figura 5.11: (a) Comparación de las presiones de vapor de cadenas puras Lennard-Jones predichas por las dos versiones de la SAFT. La longitud de las cadenas aumenta en sentido creciente de la temperatura, como en las figuras anteriores.

de tres y cuatro segmentos Lennard-Jones como funciones de la densidad y temperatura reducidas en un amplio rango de condiciones [37, 38]. Otra posibilidad, más fácilmente aplicable y sencilla de implementar, consiste en utilizar como fluido de referencia un sistema de dímeros, en lugar de uno de segmentos. De este modo se obtiene una ecuación de estado cerrada que contiene mayor información estructural de los segmentos que se conectan para formar la cadena. Esto produce una mejora sustancial en las predicciones de las propiedades termodinámicas, especialmente a bajas y altas densidades, y para longitudes de cadena altas. Tal y como se ha comentado en el capítulo 2.

En el presente trabajo se ha utilizado la ecuación (2.39) para obtener el equilibrio líquido-vapor de cadenas Lennard-Jones con diferentes longitudes. La figura 5.9(a) muestra las curvas de coexistencia temperatura/densidad para cadenas con $m = 2, 3, 4, 8$ y 16 segmentos. Las curvas representan las predicciones de ambas versiones de la teoría (ecuaciones (2.15) y (2.39)). Los símbolos son los resultados de simulación presentados en la figura 5.8. Se puede observar como el efecto general de la SAFT de dímeros es disminuir la región encerrada bajo la curva de coexistencia, produciendo un descenso de las temperaturas y densidades críticas.

También se han estudiado las cadenas de longitud $m = 20, 32, 50$ y 100 segmentos mediante la SAFT-D. Los resultados obtenidos se han comparado con los datos de simulación y con las predicciones teóricas de la antigua versión, tal y como se muestra en la figura 5.9(b). Las curvas son los resultados teóricos (líneas continuas *Soft-SAFT-D* y líneas discontinuas versión de monómeros) y los símbolos los resultados de simulación anteriormente presentados.

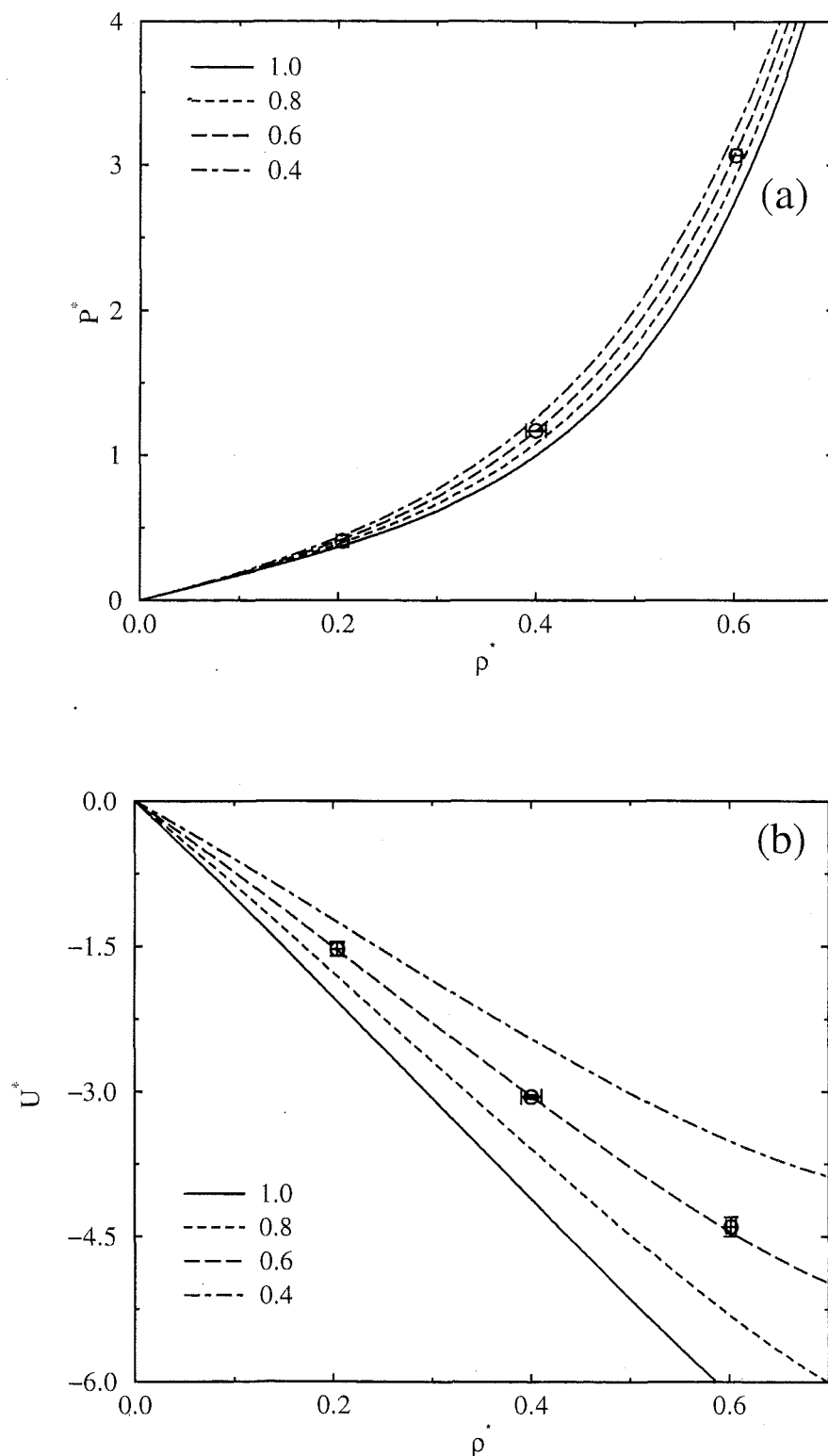


Figura 5.12: Presión (a) y energía interna (b) de un sistema de dímeros puros heteronucleares ($m = 2$), con el mismo tamaño de segmento ($\sigma_1 = \sigma_2 = 1$) y $T^* = 3.5$. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* para diferentes valores de las energías de dispersión ϵ_1/ϵ_2 y los círculos representan los resultados de simulación en el colectivo NPT para el caso $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.6$.

La característica más sobresaliente de las predicciones de la versión de dímeros es la elevada precisión con la que es capaz de describir la densidad del vapor, incluso para longitudes de cadena más largas. Para visualizar con más detalle la región próxima a $\rho^* \approx 0$ se ha mostrado una ampliación de la región del vapor para longitudes cortas (figura 5.10(a)) y largas (figura 5.10(b)). Estos resultados demuestran claramente que la introducción de información estructural en la ecuación de estado a través del fluido de referencia (utilizando un fluido de dímeros en lugar de uno de monómeros) mejora considerablemente las predicciones de los diagramas de coexistencia de cadenas moleculares.

Para concluir el estudio del equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones se muestran las presiones de vapor de los sistemas considerados. En la figura 5.11 aparecen los resultados obtenidos para todas las longitudes junto con las predicciones de la versión de monómeros. Se observa, como se ha mencionado anteriormente, que los mayores efectos en el diagrama presión/temperatura son disminuir tanto la presión como la temperatura críticas.

5.1.2 Termodinámica de cadenas heteronucleares: aplicación al caso de dímeros

La ecuación de estado *Soft-SAFT* presentada en esta memoria es válida para describir mezclas de cadenas homonucleares y heteronucleares [48]. La ecuación SAFT para cadenas de esferas duras ha sido extendida por Jackson y colaboradores [31–33] al caso de cadenas con diferentes tamaños de segmentos. La expresión para la energía libre de Helmholtz obtenida en este trabajo tiene en cuenta, no sólo los diferentes tamaños de los segmentos que forman las cadenas, sino también que éstos poseen diferentes energías de dispersión [48].

Propiedades termodinámicas bajo condiciones supercríticas

Se ha aplicado la ecuación *Soft-SAFT* al caso más sencillo de cadena heteronuclear, un sistema de dímeros. Para comprobar la validez de las predicciones teóricas obtenidas mediante la ecuación se han realizado simulaciones Monte Carlo en el colectivo isotérmico-isobárico (NPT). Se ha estudiado un sistema de dímeros Lennard-Jones heteronucleares ($m = 2$) con segmentos del mismo tamaño ($\sigma_1 = \sigma_2 = 1$) y diferentes valores de la razón entre las energías de dispersión (ϵ_1/ϵ_2) a condiciones supercríticas $T^* = 3.5$. Las figuras

P^*	ρ^*	$-U^*$
0.409	0.204(6)	1.53(7)
1.163	0.40(1)	3.06(2)
3.067	0.602(5)	4.4(1)

Tabla 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 $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 0.6$.

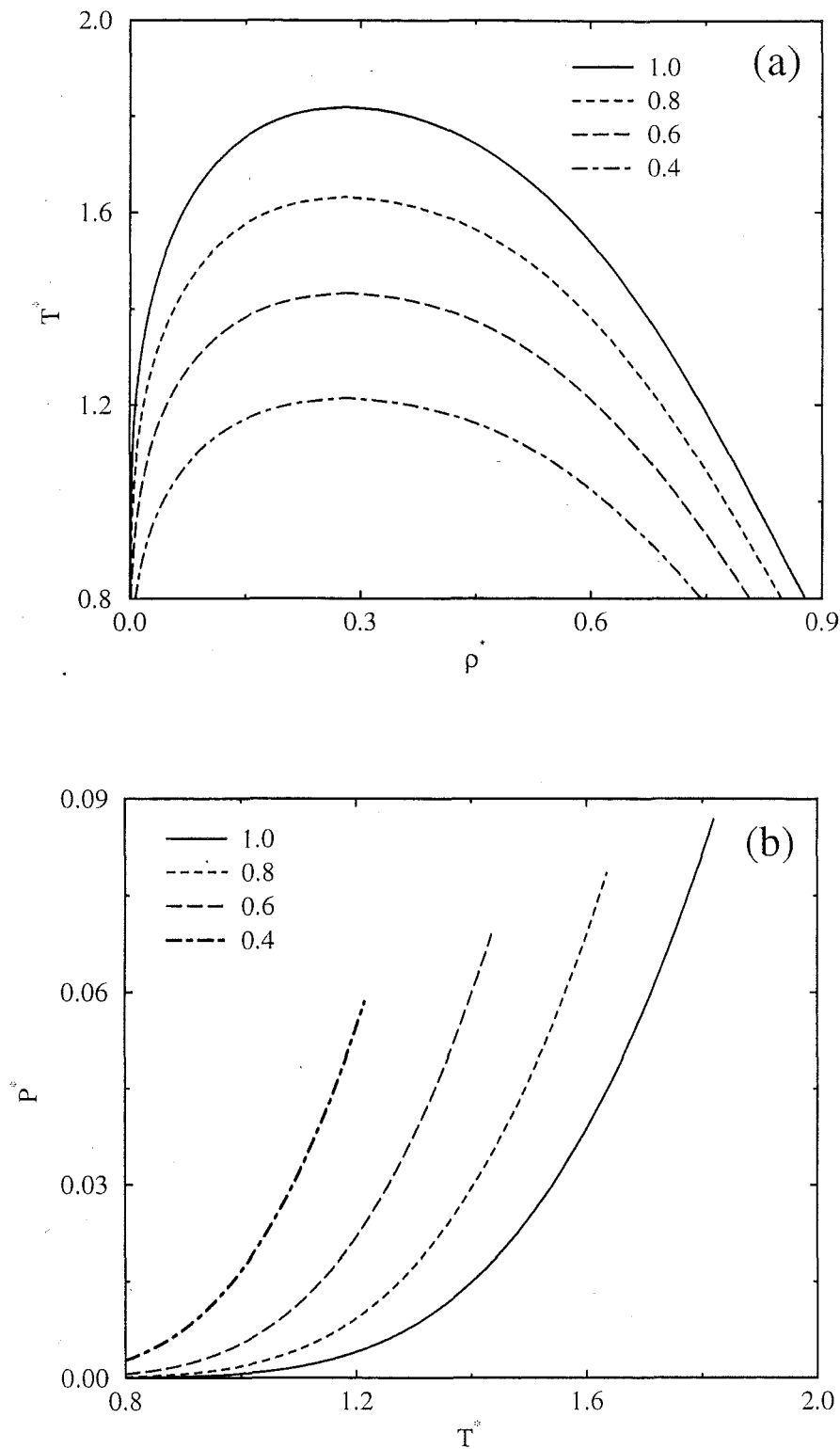


Figura 5.13: Predicciones de la *Soft-SAFT* de las curvas de coexistencia (a) y presiones de vapor (b) de los sistemas presentados en la figura 5.12. Las diferentes curvas corresponden a distintos valores de ϵ_1/ϵ_2 estudiados.

5.12(a) y 5.12(b) muestran la presión y la energía configuracional, como funciones de la densidad, para los sistemas estudiados. Las diferentes curvas son las predicciones de la ecuación para los distintos valores de ϵ_1/ϵ_2 y los círculos corresponden a los resultados de simulación obtenidos para el caso $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.6$ (tabla 5.8). Como se puede apreciar, el acuerdo entre teoría y simulación es excelente en las dos propiedades de las figuras 5.12(a) y 5.12(b). El efecto al disminuir la razón ϵ_1/ϵ_2 es el esperado, ya que se produce un aumento de la presión y de la energía interna debido a la disminución de la energía potencial del sistema. Este comportamiento es muy similar al observado para el caso de cadenas heteronucleares de esferas duras [31-33].

Estudio del equilibrio líquido-vapor

En la sección anterior se muestra como la extensión propuesta en este trabajo para cadenas heteronucleares proporciona resultados precisos de las propiedades termodinámicas. Es interesante obtener la dependencia del equilibrio líquido-vapor con la razón ϵ_1/ϵ_2 para este tipo de sistemas. Puesto que se ha comprobado que la versión proporciona resultados comparables a los de simulación, se presentan a continuación únicamente predicciones teóricas.

Se han obtenido los diagramas de coexistencia de los sistemas estudiados en la sección anterior. La figura 5.13 muestra las curvas de coexistencia (a) y las presiones de vapor (b) para distintos valores de ϵ_1/ϵ_2 . El efecto fundamental al reducir la razón entre las energías es disminuir tanto la presión como la temperatura críticas del sistema, como es de esperar.

5.2 Predicción del equilibrio de fases de mezclas binarias y ternarias de hidrocarburos mediante la *Soft-SAFT*

Las moléculas estudiadas en este trabajo se han descrito mediante el modelo de átomos unidos: cada segmento o esfera Lennard-Jones representa un átomo o grupo de átomos específicos de la molécula. Las interacciones segmento-segmento se pueden considerar el análogo microscópico de los modelos de contribución de grupos. A diferencia de estos métodos macroscópicos, la estructura molecular se encuentra perfectamente definida a nivel microscópico. Los modelos de átomos unidos constituyen un procedimiento alternativo a la descripción detallada de cada átomo que forma la molécula, permitiendo así llevar a cabo los cálculos necesarios y al mismo tiempo incorporar la complejidad molecular necesaria para predecir cuantitativamente el comportamiento del sistema.

Las moléculas consideradas, *n*-alcanos, 1-alquenos y 1-alcanoles, se han descrito como cadenas homonucleares Lennard-Jones. Esto supone una aproximación ya que estos hidrocarburos están formados por diferentes átomos y/o grupos químicos, como CH₃, CH₂, CH, etc. Esta aproximación, utilizada previamente en la literatura [34, 66, 67, 77, 84], proporciona excelentes resultados, especialmente para cadenas largas, en las que el número de grupos CH₃ y CH disminuye considerablemente en relación al de CH₂.

El modelo de cadena homonuclear utilizado para describir sustancias reales es el mismo que se ha presentado con detalle en el capítulo 2 de esta memoria. Este modelo incorpora tres de las más importantes características de la arquitectura de una cadena molecular: la conectividad de los segmentos, que representan las ligaduras topológicas y la flexibilidad interna, los efectos de volumen excluido y las interacciones atractivas entre los diferentes segmentos. Aunque se trata de un modelo muy simplificado si se compara con otros más realistas, conserva las características relevantes de los sistemas reales. Es de esperar por tanto que proporcione una buena descripción de las propiedades termodinámicas de interés, en especial el equilibrio de fases.

Para obtener cualquier propiedad real mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT* es preciso conocer los valores de los parámetros moleculares de los componentes puros. El número necesario para caracterizar una determinada sustancia depende de su estructura molecular. Los 1-alcanoles pueden formar puentes de hidrógeno entre sí debido a la presencia de electrones libres en los átomos de oxígeno de los grupos alcohol, por lo que se han modelado como cadenas asociantes. Las moléculas no asociantes (*n*-alcanos y 1-alquenos) se describen mediante tres parámetros moleculares que tienen en cuenta de forma explícita las interacciones de dispersión (atractivas y repulsivas) y la forma de las moléculas: el tamaño de segmento, σ , la energía de dispersión de los mismos, ϵ/k_B y la longitud de cadena o número de segmentos, m . Los tres parámetros, incluido m , se tratan como parámetros ajustables cuyos valores óptimos permiten describir con precisión las propiedades de interés. En el caso de sustancias asociantes (1-alcanoles), además de los parámetros moleculares anteriores, es preciso caracterizar las interacciones de asociación responsables de la formación de puentes de hidrógeno. Para modelar los grupos alcohol se han colocado

dos puntos activos (potencial de pozo cuadrado), tal y como se ha explicado en el capítulo 2. Este modelo, ya utilizado con anterioridad en la literatura [49, 50, 83, 84, 184], precisa dos parámetros adicionales para describir completamente la molécula: la energía de formación de los puentes de hidrógeno, ϵ^{HB}/k_B y el volumen ocupado durante la formación del enlace, k^{HB}/σ^3 . Estos parámetros, al igual que los restantes, se han tratado como ajustables para obtener sus valores óptimos.

Por último mencionar que aunque los valores obtenidos en el presente trabajo proporcionan una buena descripción del equilibrio de fases de los sistemas estudiados, hay que tener cuidado al utilizarlos en otras aplicaciones. Aunque los parámetros moleculares poseen significado físico (diámetro de segmento, energía de dispersión, longitud de cadena, energía de formación de puente de hidrógeno y volumen de asociación), son parámetros *efectivos*. Esto se debe a que se utiliza el potencial de interacción Lennard-Jones en lugar de otros modelos más fundamentales, como los potenciales *ab-initio*.

5.2.1 Equilibrio líquido-vapor de fluidos puros

Para calcular los valores de los parámetros de las sustancias puras, éstos se han ajustado a la densidad del líquido saturado experimental. La mayor parte de los trabajos que se encuentran en la literatura también ajustan la presión de vapor a lo largo de la curva de coexistencia. Aquí se ha decidido imponer la igualdad del potencial químico en las fases líquida y vapor en el rango de coexistencia. Este procedimiento, previamente utilizado en otros trabajos [49, 50, 83, 84], ajusta correctamente el equilibrio líquido-vapor y proporciona un diagrama de fases termodinámicamente consistente.

Para llevar a cabo el ajuste se ha minimizado, mediante el algoritmo de Marquart-Levenberg [185], la siguiente función no lineal dependiente de los parámetros moleculares:

$$F = \sum_{i=1}^n \left\{ \left[\rho_{i,l}^{exp} - \rho_{i,l}^{calc} \right]^2 + \left[\mu_{i,l}^{calc} - \mu_{i,v}^{calc} \right]^2 \right\} \quad (5.1)$$

donde n es el número de datos experimentales disponibles e i es el índice para cada experimento. T_i^{exp} , P_i^{exp} y $\rho_{i,l}^{exp}$ son la temperatura, presión de vapor y densidad del líquido saturado del experimento i . $\rho_{i,l}^{calc}$ y $\rho_{i,v}^{calc}$ representan las densidades saturadas del líquido y del vapor respectivamente, calculadas mediante la SAFT a la temperatura T_i^{exp} y presión de vapor P_i^{exp} . $\mu_{i,l}^{calc}$ y $\mu_{i,v}^{calc}$ son los potenciales químicos de la fase líquida y vapor calculados con la ecuación de estado. La función F representa las diferencias entre la densidad del líquido saturado experimental y teórico, y el potencial químico en ambas fases. Minimizando F se obtienen los valores óptimos de los parámetros moleculares de cada sustancia que describen de la mejor forma posible el equilibrio líquido-vapor.

n-alcános

Para comprobar si la ecuación de estado *Soft-SAFT* describe correctamente el comportamiento de sistemas reales, se ha estudiado en primer lugar una de las familias químicas de

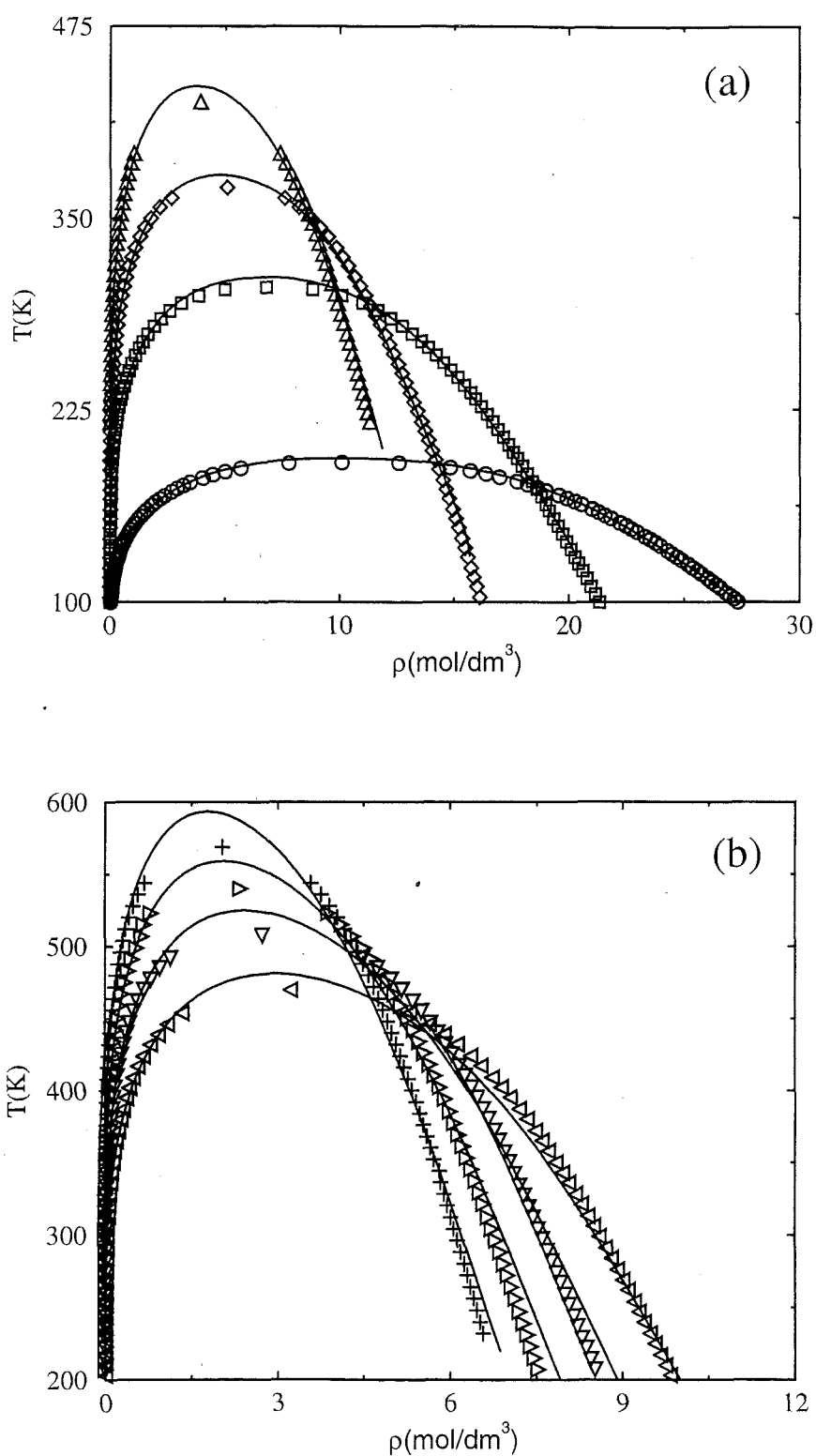


Figura 5.14: Curvas de coexistencia de los ocho primeros n-alcenos. Las líneas representan las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos los resultados experimentales: (a) metano (círculos), etano (cuadrados), propano (rombos) y n-butano (triángulos arriba); (b) n-pentano (triángulos izquierda), n-hexano (triángulos abajo), n-heptano (triángulos derecha) y n-octano (cruces).

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	m
metano	3.722	147.302	1.000
etano	3.585	190.375	1.594
propano	3.657	207.968	1.997
n-butano	3.801	229.709	2.196
n-pentano	3.778	232.973	2.699
n-hexano	3.662	233.659	3.367
n-heptano	3.697	240.125	3.726
n-octano	3.787	249.811	3.948

Tabla 5.9: Valores óptimos de los parámetros moleculares de los ocho primeros n-alcanos estudiados.

hidrocarburos más simples, pero también más importantes: la serie de los n-alcanos. De acuerdo con el modelo utilizado para describir este tipo de sistemas, los n-alcanos están caracterizados por los tres parámetros moleculares $\sigma, \epsilon/k_B$ y m . Se han calculado sus valores óptimos siguiendo el esquema de ajuste mencionado anteriormente. Los resultados obtenidos para los ocho primeros miembros de la serie se muestran en la tabla 5.9. En todos los casos se han ajustado $\sigma, \epsilon/k_B$ y m , excepto para el metano, en el que se ha fijado $m = 1$ y se han obtenido los valores de los otros dos parámetros.

Una vez conseguidos los valores óptimos de los parámetros, se puede calcular el equilibrio líquido-vapor (tabla 5.9). La figura 5.14(a) muestra los diagramas de coexistencia del metano, etano, propano y n-butano puros. La densidad se da en mol/dm^3 y la temperatura en K . Las diferentes líneas representan las curvas de coexistencia predichas por la *Soft-SAFT* para los distintos compuestos y los símbolos corresponden a los resultados experimentales disponibles en la literatura [186]. En realidad, las densidades de la rama líquida se han ajustado y las de la fase vapor son predichas por la ecuación de estado. Como se observa en la figura, la SAFT proporciona excelentes resultados en todo el rango de temperaturas estudiadas, salvo en las proximidades del punto crítico. Esta predicción incorrecta se debe a que no se han descrito adecuadamente las fluctuaciones del sistema cuando éste se aproxima al punto crítico (por ello la ecuación es analítica en dicho punto).

El resto de la serie, hasta el n-octano, se ha presentado en la figura 5.14(b). De nuevo las líneas corresponden a los diferentes diagramas temperatura/densidad predichos por la teoría y los símbolos son las densidades de coexistencia experimentales [186]. Incluso para cadenas largas, como el n-heptano y el n-octano, la SAFT es capaz de describir correctamente el equilibrio líquido-vapor.

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo no se ha ajustado la presión de vapor a lo largo de la curva de coexistencia. Esto permite comprobar si la *Soft-SAFT* es capaz de predecir el comportamiento de propiedades termodinámicas que no se han ajustado directamente. La figura 5.15(a) muestra la presión de vapor en función de la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia para todos los miembros de la serie de los n-alcanos considerados en el estudio (las líneas son los resultados de la teoría y los símbolos representan los datos experimentales [186]). Se observa que el acuerdo entre las

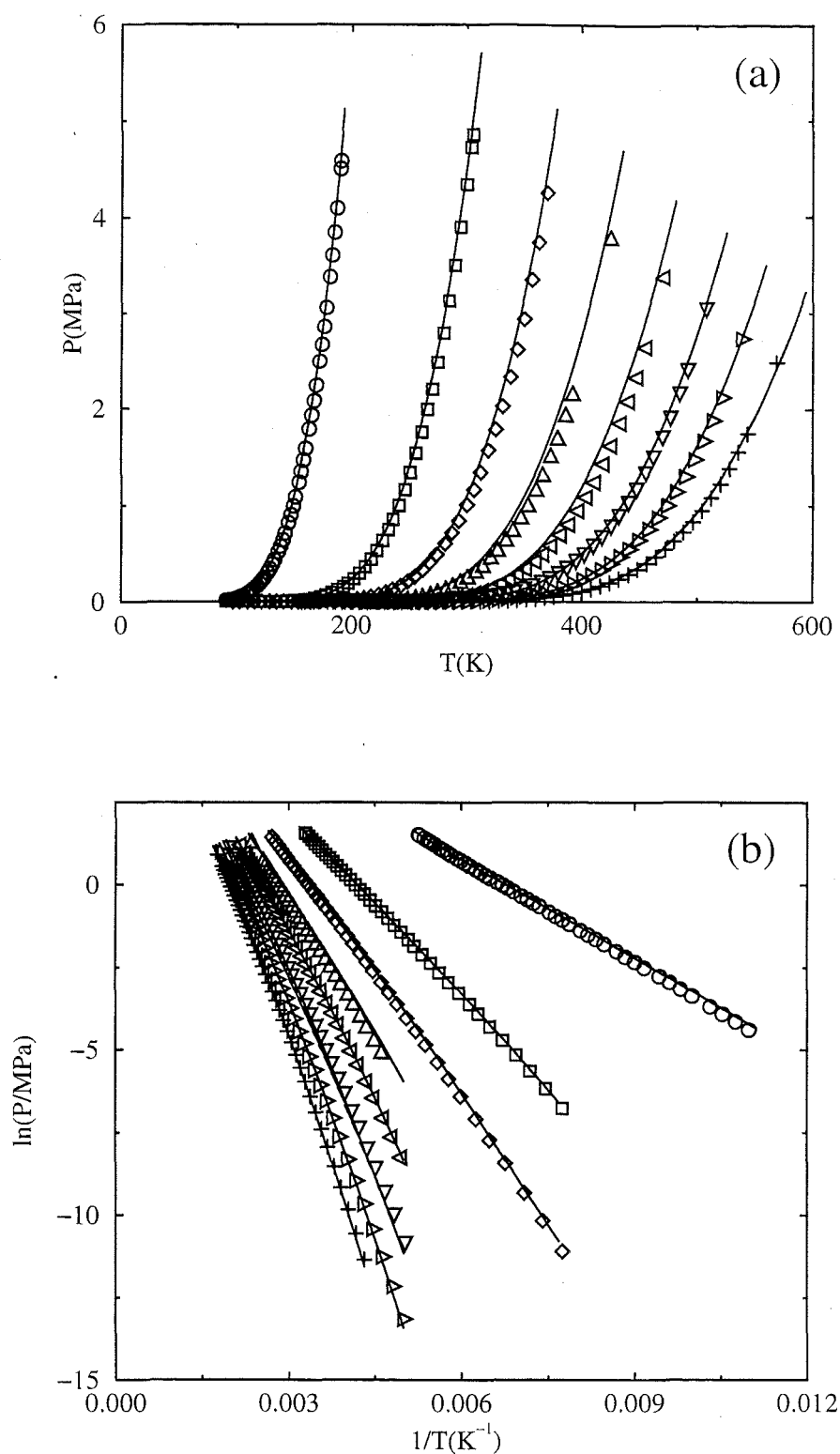


Figura 5.15: Curvas de presión de vapor (a) y diagramas Clausius-Clapeyron (b) de los ocho primeros n-alcenos. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos los resultados experimentales (igual que la figura 5.14).

predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados experimentales es excelente en todo el rango de temperaturas y para todas las sustancias estudiadas.

Es bien sabido, como demuestran los resultados experimentales [186], que la presión crítica de los *n*-alcanos se comporta como una función decreciente con el número de átomos de carbono presentes en la cadena, excepto en el caso del metano: la presión crítica aumenta al pasar del metano al etano. Por ello se suele decir que el metano se comporta anómalamente frente al resto de los *n*-alcanos. Esta anomalía, propia del metano, se muestra también en otro tipo de propiedades y afecta a otros miembros de la serie, como el etano y el propano (este fenómeno depende de la propiedad considerada). Tal y como se puede observar en la figura 5.15(b), la *Soft-SAFT* es capaz de predecir el comportamiento anómalo de la presión crítica del metano. El acuerdo entre resultados experimentales y teóricos es únicamente cualitativo debido a que la ecuación de estado no describe correctamente el comportamiento crítico, como cualquier ecuación analítica.

Para observar con más detalle el comportamiento a presiones intermedias y bajas se han representado las curvas de presión de vapor mediante un diagrama del tipo Clausius-Clapeyron (logaritmo de la presión frente al inverso de la temperatura). En la figura 5.15(b) se pueden observar las curvas de la presión en función de la temperatura para los *n*-alcanos estudiados. Como se aprecia claramente, la *Soft-SAFT* es capaz de predecir no sólo las regiones de altas presiones próximas al punto crítico, sino también a bajas temperaturas.

Los parámetros obtenidos para los ocho primeros miembros de la serie de los *n*-alcanos (tabla 5.9) proporcionan una excelente descripción del equilibrio líquido-vapor en todo el rango estudiado. Este procedimiento es útil para predecir el comportamiento de sustancias de las que se dispone de información experimental (en concreto, la densidad del líquido saturado). Sin embargo presenta dos problemas esenciales: en primer lugar, no se puede utilizar para predecir el comportamiento de otros miembros de la serie si no se dispone de información experimental. En segundo lugar, y quizás más importante, es que este procedimiento es muy similar al utilizado por cualquier otra ecuación tradicional y no permite hacer uso del poder predictivo de la *SAFT*.

La ecuación de estado se basa en una visión microscópica del sistema, de modo que los parámetros moleculares poseen un claro significado físico. Esto permite relacionar de manera sencilla los parámetros de diferentes miembros de la serie y usarlos de modo transferible para describir las propiedades termodinámicas de familias químicas.

Se han representado los parámetros moleculares de la tabla 5.9, tamaño de segmento, σ , energía de dispersión por segmento, ϵ/k_B y longitud de cadena, m , frente a la masa molecular del compuesto correspondiente, tal y como se indica en la figura 5.16(símbolos). Se ha utilizado un análisis de ajuste por mínimos cuadrados para encontrar la dependencia de los parámetros con la masa molecular del componente:

$$m = 0.030534M_W + 0.581061 \quad (5.2)$$

$$m\epsilon/k_B = 8.560402M_W + 26.921230 \text{ (K)} \quad (5.3)$$

$$m\sigma^3 = 1.651400M_W + 24.759050 \text{ (\AA}^3\text{)} \quad (5.4)$$

El resultado del análisis se ha mostrado en la figura 5.16 (líneas). Aunque los parámetros estimados a partir de las ecuaciones (5.2)-(5.4) no son idénticos a los mostrados en la tabla 5.9 para cada compuesto, tanto las curvas de coexistencia como las presiones de vapor son indistinguibles al utilizar cualquiera de los métodos.

Las ecuaciones (5.2)-(5.4) permiten utilizar los parámetros moleculares de forma transferible para el resto de los n-alcenos. De este modo es posible *predecir* el comportamiento termodinámico de componentes de los que no se dispone de información experimental. Las figuras 5.17 y 6.18 muestran el diagrama de fases del n-nonano. Se han comparado las predicciones del equilibrio líquido-vapor teóricas con los resultados experimentales disponibles en la literatura [186]. La curva es la *predicción* de la *Soft-SAFT* y los círculos representan los datos experimentales. Como puede observarse el acuerdo es excelente en todo el rango de coexistencia pese a que no se ha realizado ajuste de ningún tipo. En las figuras 5.18 se muestra la presión de vapor del n-nonano como función de la temperatura. Los símbolos son los datos experimentales [186] y las curvas son las predicciones de la ecuación de estado. Se han representado la presión frente a la temperatura (figura 5.18(a)) y el diagrama Clausius-Clapeyron (figura 5.18(b)). Como se observa, las predicciones de la *Soft-SAFT* describen de forma excelente el comportamiento experimental en todo el rango de temperaturas, incluida la región de bajas temperaturas.

Las ecuaciones (5.2)-(5.4) predicen un comportamiento lineal de $m\sigma^3$ y $m\epsilon/k_B$ con la masa molecular del alcano. Obviamente, ϵ/k_B no se comporta de este modo frente a M_W . Se puede comprobar fácilmente que la energía de dispersión por segmento aumenta rápidamente para los n-alcenos más ligeros de la serie y conforme la cadena aumenta de longitud ϵ/k_B adquiere un valor asintótico. Este comportamiento es lógico ya que al crecer el alcano la adición de un nuevo grupo metil en la cadena no modifica esencialmente su estructura, por lo que es de esperar que la energía de dispersión por segmento de la nueva molécula sea prácticamente igual a la del alcano anterior. La ecuación (5.4), como la (5.3), también muestra ese comportamiento asintótico al aumentar el número de átomos de carbono.

Para concluir mencionar que la utilización de parámetros transferibles en familias químicas, como los n-alcenos, es una consecuencia directa de la descripción microscópica del sistema, y por tanto del significado físico que contienen los parámetros moleculares. Este es un ejemplo del poder predictivo de las ecuaciones basadas en una visión microscópica del sistema y del que las ecuaciones macroscópicas tradicionales carecen.

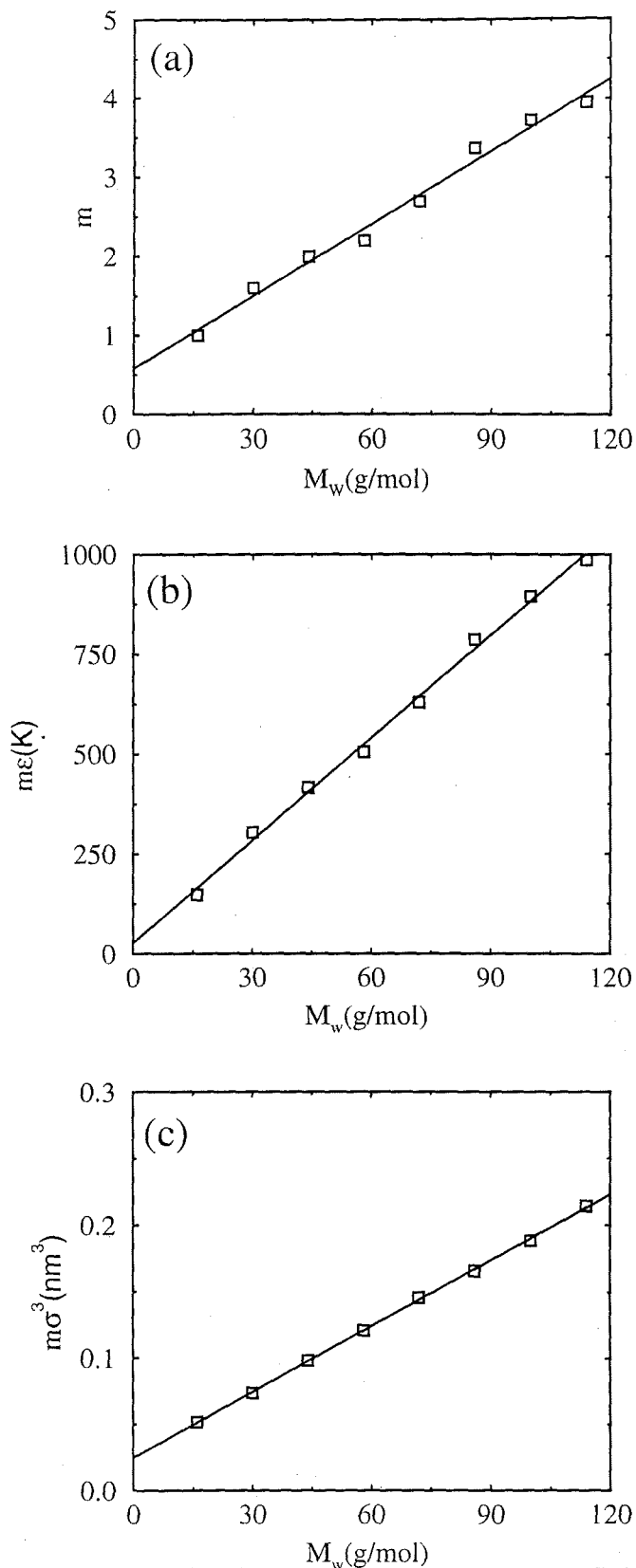


Figura 5.16: Parámetros transferibles de la ecuación de estado *Soft-SAFT* para la serie de los n-alcanos en función de la masa molecular: (a) longitud de cadena, (b) energía de dispersión total y (c) volumen molecular total. Los símbolos representan los parámetros óptimos para cada compuesto y las líneas son los ajustes por mínimos cuadrados.

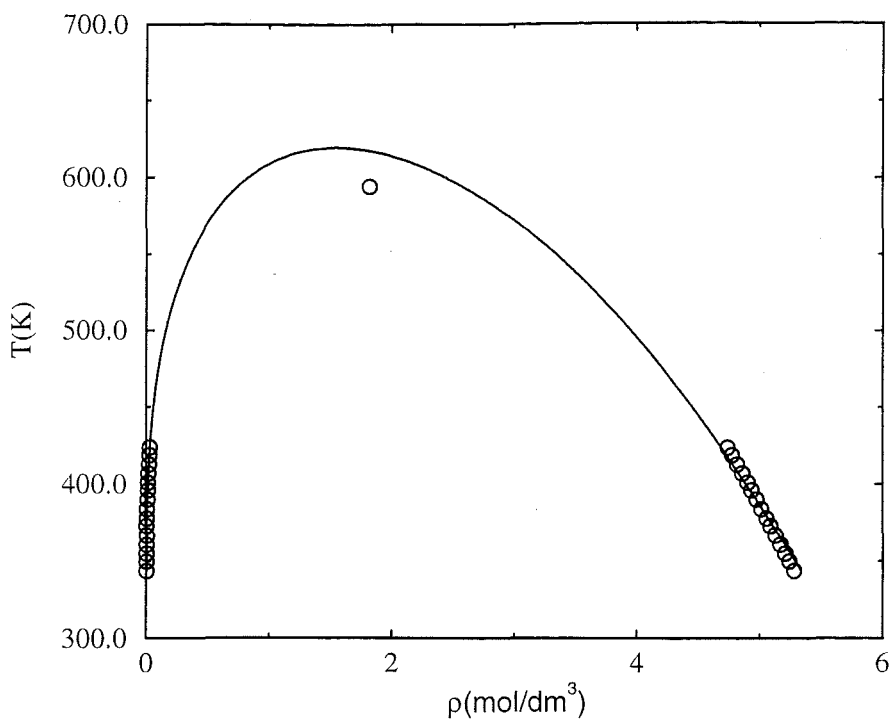


Figura 5.17: Diagrama de coexistencia del n-nonano. Los círculos representan los resultados experimentales y la curva es la predicción de la *Soft-SAFT* usando los parámetros transferibles de las ecuaciones (5.2)-(5.4).

1-alquenos

Se ha utilizado la misma ecuación de estado para describir el comportamiento de los primeros miembros de otra serie de hidrocarburos: los 1-alquenos. Estos compuestos son cadenas lineales, análogas a las de los n-alcanos, que tienen un enlace doble entre el primer y el segundo átomo de carbono.

Las moléculas de 1-alquenos se han modelado como cadenas homonucleares Lennard-Jones. Para determinar el equilibrio líquido-vapor se ha procedido de forma análoga al caso anterior. Los parámetros moleculares de cada sustancia se han determinado ajustando la densidad del líquido saturado experimental [186] y exigiendo que el potencial químico en ambas fases sea el mismo a lo largo de toda la curva de coexistencia. Obviamente, aunque el modelo molecular utilizado es el mismo que para los n-alcanos, los parámetros efectivos obtenidos tienen valores numéricos distintos. Los resultados del ajuste para los cuatro

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	m
eteno	3.372	170.092	1.703
propeno	3.566	206.561	1.968
1-buteno	3.762	228.796	2.147
1-penteno	3.737	233.582	2.612

Tabla 5.10: Parámetros moleculares optimizados de los cuatro primeros 1-alquenos estudiados.

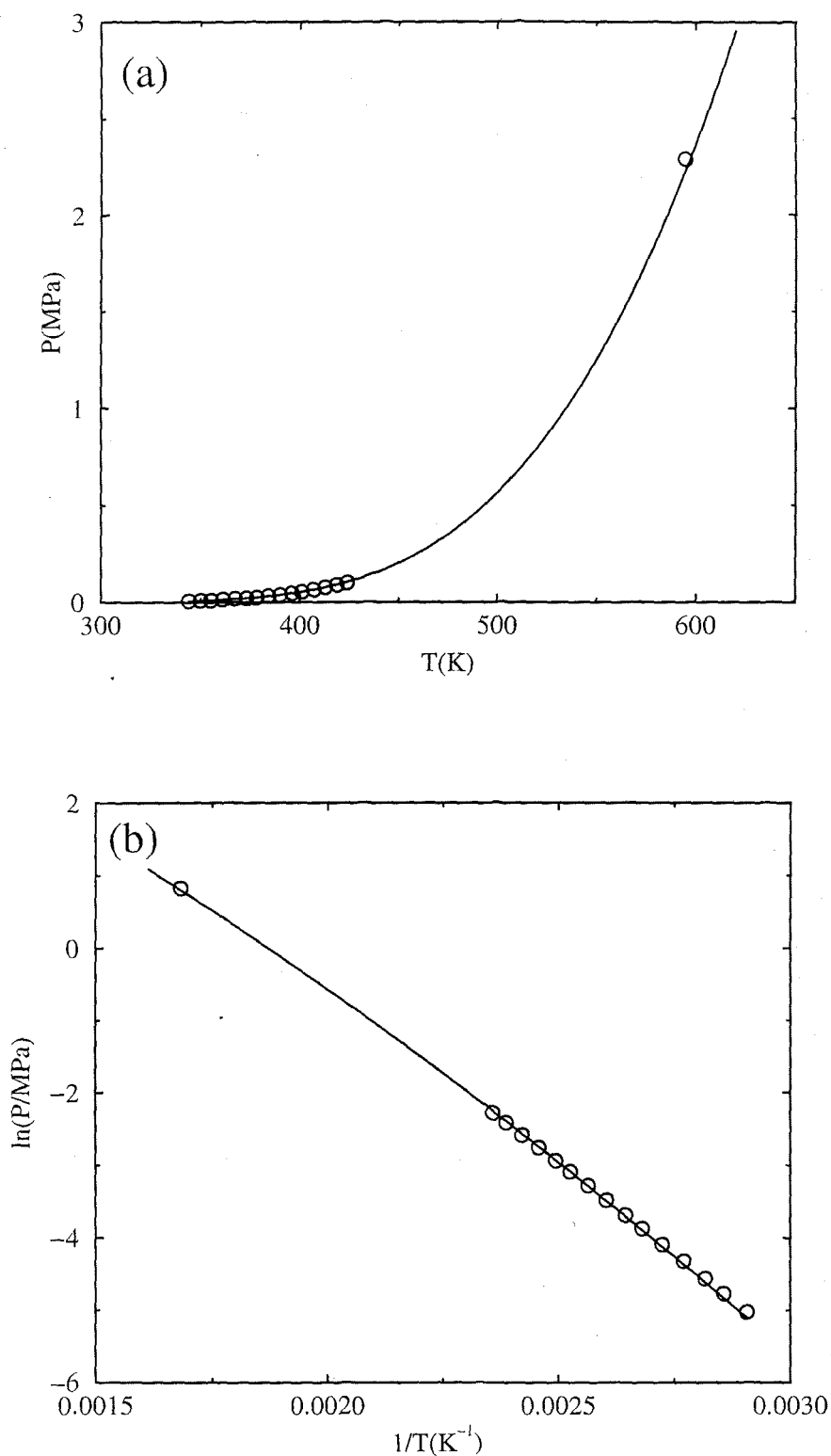


Figura 5.18: Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del n-nonano. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando las ecuaciones (5.2)-(5.4) y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.

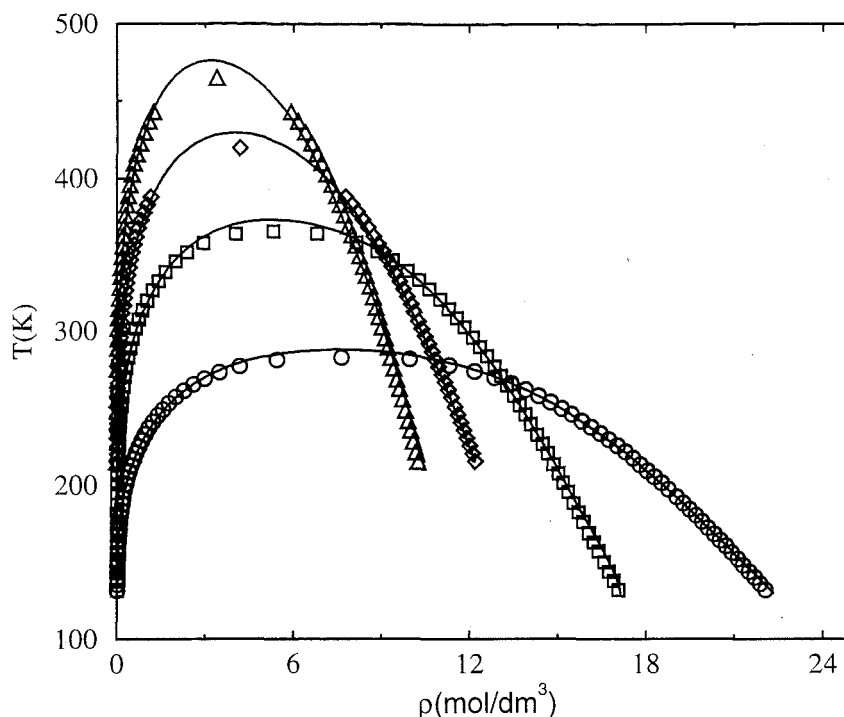


Figura 5.19: Coexistencia líquido-vapor de los cuatro primeros 1-alquenos. Las curvas son los resultados de la *Soft-SAFT* y los círculos (eteno), cuadrados (1-propeno), rombos (1-butenos) y triángulos (1-penteno) representan los resultados experimentales.

primeros miembros de la serie se encuentran resumidos en la tabla 5.10.

Se han comparado las predicciones de la *Soft-SAFT* (utilizando los valores numéricos obtenidos) con los datos experimentales disponibles en la literatura. La figura 5.19(a) muestra los diagramas de coexistencia de los cuatro primeros 1-alquenos. Las curvas representan los resultados de la ecuación y los diferentes símbolos corresponden a los distintos datos experimentales [186]. Como se puede apreciar en la figura, las predicciones teóricas están en excelente acuerdo con los resultados experimentales y proporcionan una buena descripción del diagrama en todo el rango de temperaturas estudiadas, salvo en las proximidades del punto crítico.

También se ha estudiado la presión de vapor como función de la temperatura en todo el rango de coexistencia. En la figura 5.20(a) se comparan las predicciones de la ecuación de estado y los resultados experimentales [186]. Como se observa, el acuerdo entre ambos es excelente en todo el rango de condiciones termodinámicas. Para comprobar si las predicciones son igualmente buenas en el rango de presiones más bajas, se ha utilizado nuevamente un diagrama Clausius-Clapeyron (figura 5.20(b)). El acuerdo es excelente para los cuatro 1-alquenos estudiados.

1-alcanoles

Existen sistemas de gran interés en la industria química, las sustancias asociantes, cuyas propiedades termodinámicas son difíciles de predecir por los métodos tradicionales. Las

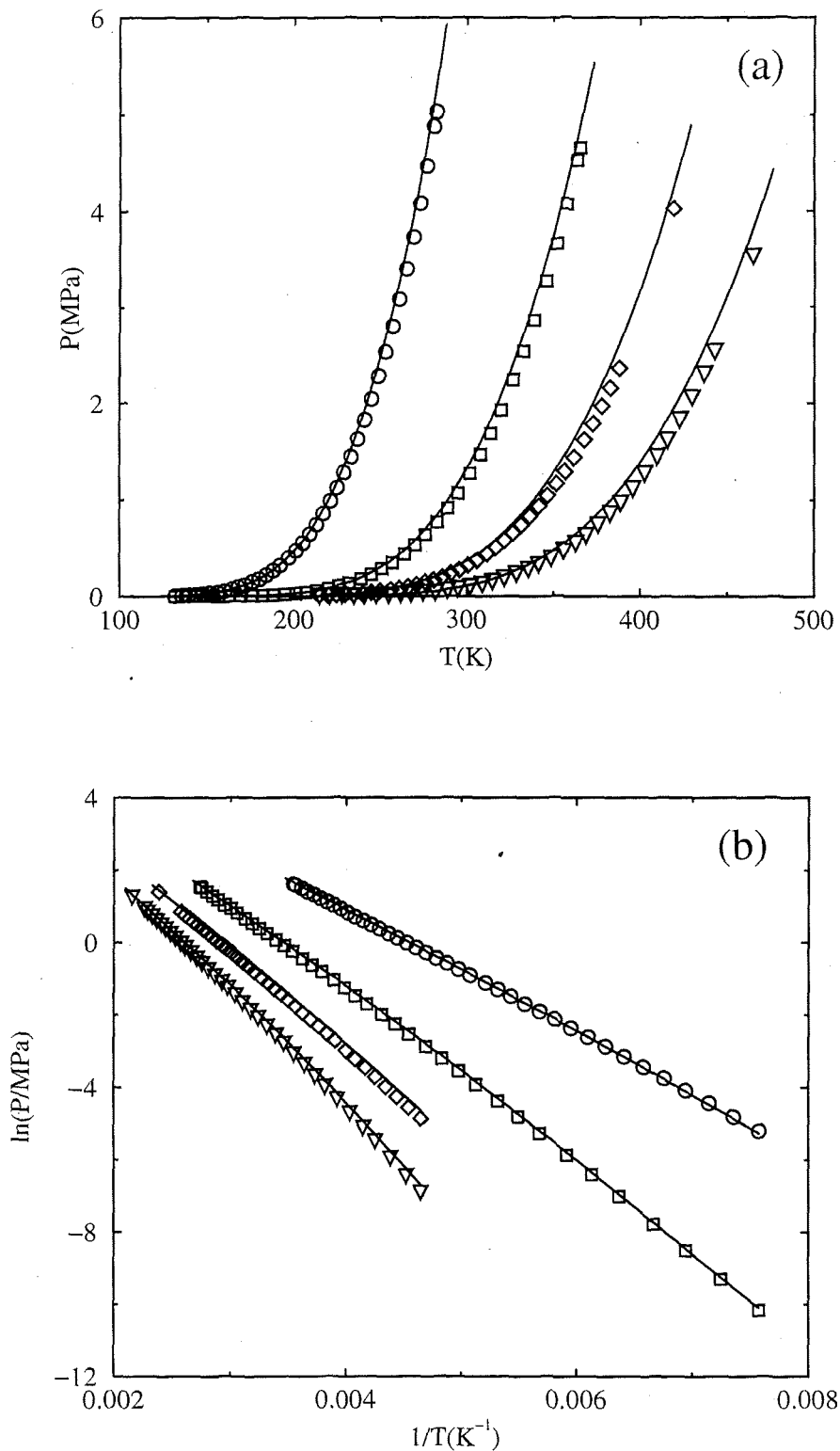


Figura 5.20: Presiones de vapor (a) y diagramas Clausius-Clapeyron (b) de los 1-alquenos estudiados. Las diferentes curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos, como en la figura 5.19, los resultados experimentales.

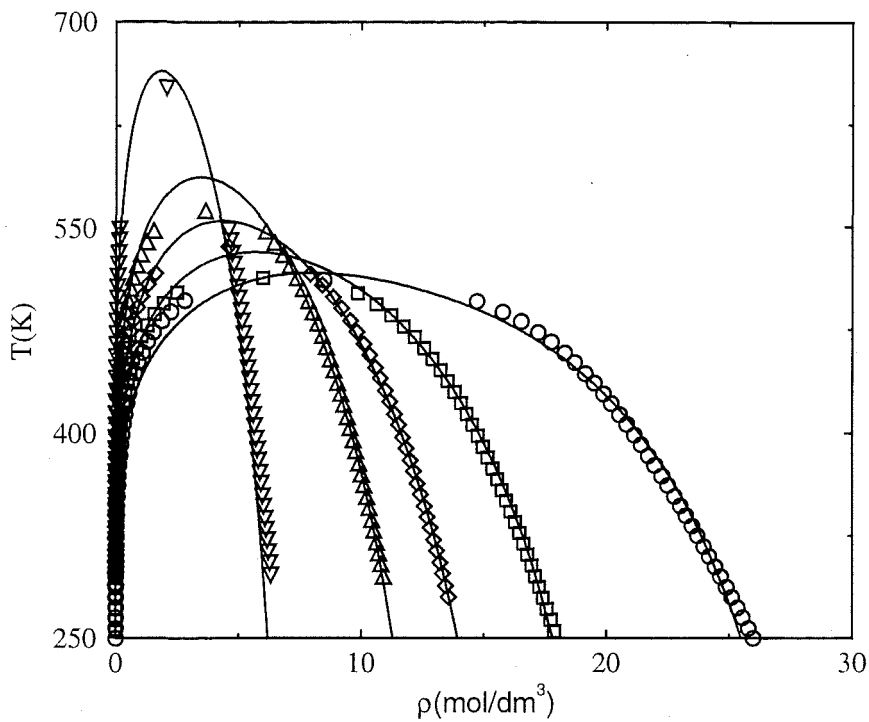


Figura 5.21: Diagramas de coexistencia líquido-vapor de algunos miembros de la serie de los 1-alcanoles. Los círculos (metanol), cuadrados (etanol), rombos (1-propanol), triángulos arriba (1-butanol) y triángulos abajo (1-octanol) son los datos experimentales y las curvas corresponden a los resultados obtenidos al utilizar la *Soft-SAFT*.

ecuaciones macroscópicas fallan estrepitosamente al tratar de describir el equilibrio de fases, entre otras propiedades, de estos compuestos debido a que no se tienen en cuenta las características peculiares de este tipo de interacción. Es en estos sistemas donde la ecuación SAFT muestra su clara superioridad frente a las ecuaciones tradicionales.

Para comprobar la validez de la *Soft-SAFT* en la descripción de sistemas asociantes se ha estudiado en detalle la serie de los 1-alcanoles. Esta familia química de hidrocarburos se caracteriza por la presencia de un grupo alcohol (OH^-) que sustituye a un átomo de hidrógeno en uno de los carbonos terminales de la cadena.

Se ha utilizado la *misma* ecuación, sin añadir ningún término adicional y mediante el mismo procedimiento, para encontrar los valores de los parámetros moleculares de algunos miembros de la serie de los 1-alcanoles. Puesto que son sustancias asociantes, además de

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	m	$\epsilon^{HB}/k_B(K)$	k^{HB}/σ^3
metanol	4.021	214.992	0.911	3671.516	52.01
etanol	3.887	233.227	1.434	3600.672	52.28
1-propanol	3.786	259.158	2.006	3375.891	32.78
1-butanol	3.959	279.897	2.195	3519.281	22.08
1-octanol	3.843	316.101	2.333	4333.446	12.40

Tabla 5.11: Parámetros moleculares optimizados de algunos 1-alcanoles estudiados.

los parámetros que caracterizan el comportamiento de la cadena molecular, σ , ϵ/k_B y m , se han ajustado también los que describen la energía de enlace de hidrógeno, ϵ^{KH}/k_B , y el volumen de asociación, k^{HB}/σ^3 . Los valores de todos los parámetros se muestran en la tabla 5.11.

La figura 5.21 muestra el equilibrio líquido-vapor del metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-octanol. Las diferentes curvas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos son los resultados experimentales tomados de la literatura [187]. Como se observa en la figura, el acuerdo entre teoría y experimentos es excelente para todos los compuestos estudiados y en todo el rango de temperaturas considerado. En el caso del metanol, y también del etanol, la descripción de las densidades de coexistencia es sensiblemente peor que para el caso de longitudes mayores de cadena. Esto es así porque el efecto del momento dipolar eléctrico de estas moléculas, no tenido en cuenta específicamente en la teoría, es muy importante. Conforme la longitud de la cadena aumenta, las contribuciones debidas a la energía de dispersión y a la forma de la molécula son cada vez más importantes y dominan el comportamiento del sistema frente al efecto del momento dipolar. Es a partir de entonces cuando las predicciones del equilibrio líquido-vapor mejoran ligeramente, proporcionando una excelente descripción del diagrama completo, incluso en el caso del 1-octanol.

Además de los diagramas de coexistencia, también se ha estudiado la presión de vapor. La figura 5.22(a) muestra las presiones de vapor de todos los compuestos estudiados. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos son los resultados experimentales tomados de la literatura [187]. Como se puede apreciar, el acuerdo entre predicciones teóricas y experimentos es excelente en todos los casos, incluso para el metanol y el etanol. Esto es consecuencia de considerar explícitamente las interacciones entre los grupos alcohol de las moléculas. También se ha investigado si las predicciones a bajas presiones son igual de precisas que en el resto de condiciones termodinámicas. Se ha utilizado un diagrama Clausius-Clapeyron (figura 5.22(b)) donde se puede apreciar que las predicciones y los datos experimentales están en excelente acuerdo.

Por último, y antes de pasar a la obtención de los diagramas de fases de mezclas, se ha estudiado en detalle el comportamiento microscópico de uno de los 1-alcóholes considerados en este trabajo, el 1-propanol. Como es bien sabido, las fuerzas de asociación son las responsables de la formación de puentes de hidrógeno entre los 1-alcóholes presentes en el sistema. Esto implica la formación de complejos o multímeros que se encuentran en equilibrio dinámico: en cualquier momento hay moléculas libres y asociadas, de modo que continuamente se están rompiendo y formando enlaces en el sistema. El tamaño de estos complejos o agregados (monómeros, trímeros, tetrámeros, etc.) depende del número y la geometría de los grupos químicos donde se concentran las densidades electrónicas que permiten la formación de puentes de hidrógeno. En el caso concreto de los 1-alcóholes y el modelo utilizado en esta memoria, cada grupo químico activo tiene dos posibilidades de enlace: a través del átomo de hidrógeno y mediante los electrones libres del grupo OH^- . Esto permite la formación de agregados de gran longitud, tal y como se observa

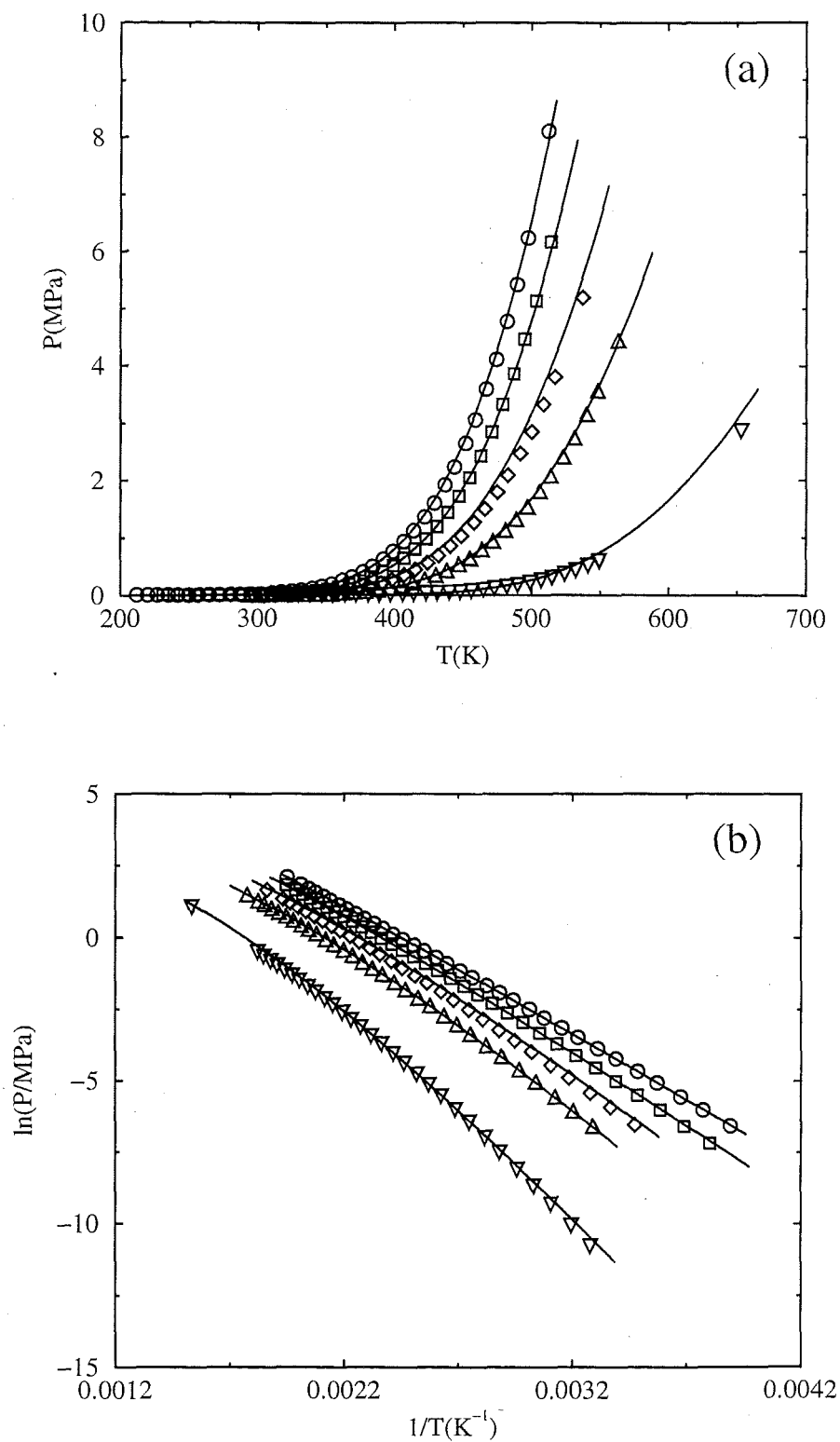


Figura 5.22: Presiones de vapor (a) y representación de Clausius-Clapeyron (b) para los 1-alcánols estudiados. Las curvas son los resultados de la *Soft-SAFT* y los símbolos representan los resultados experimentales de la figura 5.21.

experimentalmente.

La *Soft-SAFT* es capaz de describir esta fenomenología con relativa sencillez. La energía libre del sistema, definida en el capítulo 2 de esta tesis, se expresa en función de la fracción de moléculas asociadas presentes en el sistema. Esto presenta una enorme ventaja sobre otro tipo de teorías ya que una vez se ha propuesto el modelo de asociación no es necesario imponer de forma arbitraria que especies existen a determinadas condiciones termodinámicas. En el primer orden de teoría de perturbaciones, la actividad de cada punto asociante es independiente del estado de enlace de otros puntos en la misma molécula. Esto permite escribir de forma general la fracción de agregados con n moléculas presentes en el sistema:

$$X_n = nX^2(1 - X)^{n-1} \quad (5.5)$$

donde X es la fracción de moléculas 1-propanol no asociadas por uno de sus puntos asociantes. Aunque la distribución de agregados no se obtiene directamente a partir de la ecuación de estado, es posible calcular X_n a partir de un análisis estadístico relativamente sencillo.

Se ha estudiado la fracción de agregados existentes a lo largo de la curva de coexistencia del 1-propanol en función de la temperatura del sistema. La figura 5.23(a) muestra la fracción de monómeros (1-propanol sin enlazar) y dímeros en las dos fases en equilibrio como función de la temperatura. Es importante mencionar que se han normalizado las funciones respecto a todos los agregados presentes en cada una de las fases, es decir, la suma de las fracciones de todas las especies (monómeros, dímeros, trímeros, etc.) en una de las fases es igual a la unidad. La parte superior de la curva correspondiente a monómeros representa la fase vapor y la inferior la líquida. Este resultado es el esperado, ya que en la fase gaseosa la distancia intermolecular es lo bastante grande como para que los encuentros de grupos OH^- en el espacio sean escasos, y por lo tanto no se produzcan apenas puentes de hidrógeno. Al aumentar la temperatura las dos fases presentan estructuras más similares ya que aumenta la densidad del vapor y disminuye la del líquido. Esto, junto con el efecto de agitación térmica, produce una disminución de monómeros en la fase gaseosa y un aumento en la líquida (consecuencia de la destrucción de agregados que a temperaturas superiores se vuelven inestables). En la curva correspondiente a dímeros, la parte inferior representa la fracción en la fase vapor y la superior la líquida. Al aumentar la temperatura, en la fase vapor se forman más dímeros ya que disminuye la distancia intermolecular media del sistema. En el líquido también aumentan los dímeros, pero por una razón diferente: al aumentar la temperatura se destruyen agregados con mayor número de moléculas (trímeros, tetrámeros, etc.) que forman dímeros. En la figura 5.23(b) se observa el comportamiento para agregados de mayor tamaño: trímeros, tetrámeros y pentámeros. El comportamiento obtenido es similar al de dímeros. Se observa claramente la existencia de un máximo en la fracción de los agregados en la fase líquida. A temperaturas inferiores el número de agregados aumenta, debido a la destrucción de complejos con mayor número de moléculas

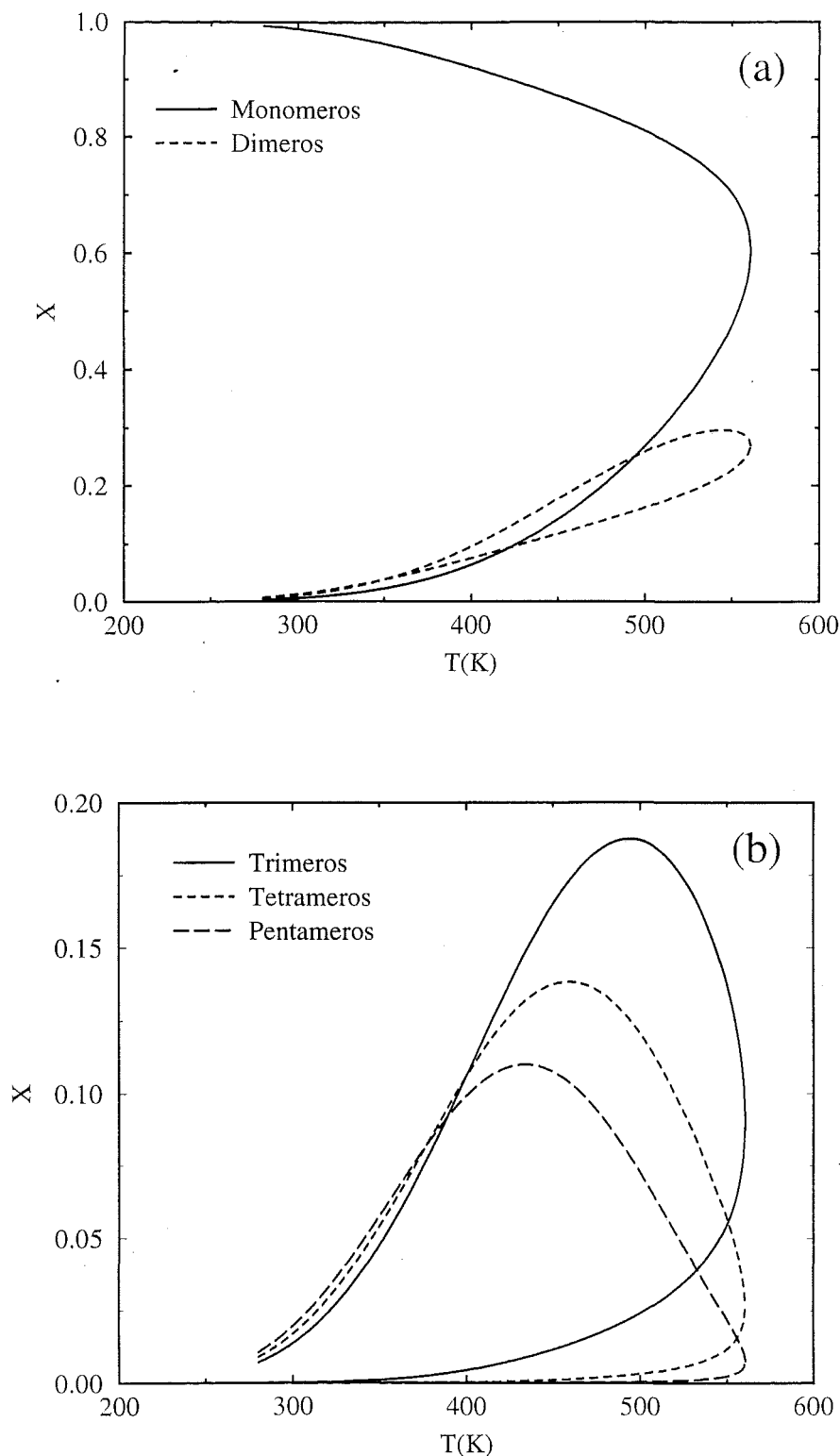


Figura 5.23: Predicciones de la *Soft-SAFT* para la fracción de algunos agregados de 1-propanol, (a) monómeros y dímeros, y (b) trímeros, tetrámeros y pentámeros, en función de la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor.

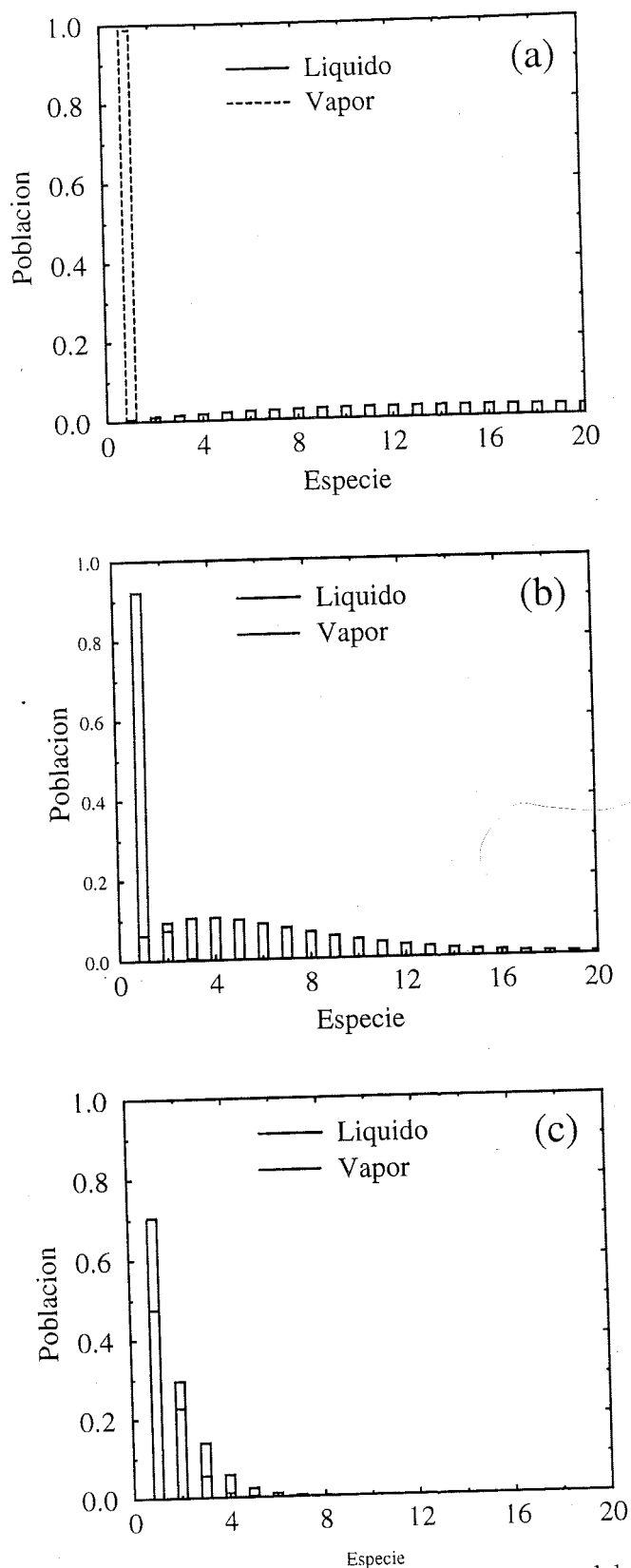


Figura 5.24: Población de agregados en las fases líquida y vapor del 1-propanol puro a tres temperaturas diferentes: (a) $T=300\text{K}$, (b) $T=400\text{K}$ y (c) $T=550\text{K}$.

1-propanol. Por encima de la temperatura que presenta el máximo, la fracción de complejos disminuye debido esencialmente al efecto de la agitación térmica.

Para corroborar este comportamiento se ha obtenido también la distribución de especies presentes en cada fase a diferentes condiciones a lo largo de la curva de coexistencia. La figura 5.24 muestra el histograma de población de agregados a tres temperaturas: $T=300\text{K}$ en 5.24(a), 400K en 5.24(b) y 550K en 5.24(c). En la fase vapor las especies mayoritarias a todas las temperaturas son los monómeros. El comportamiento de la fase líquida es más complejo. A bajas temperaturas existe una distribución ancha de especies en la que aparecen agregados con un gran número de moléculas, y que está centrada alrededor de 10-15 (figura 5.24(a)). Al aumentar la temperatura, el máximo de la distribución se desplaza hacia la izquierda (las especies más estables son los trímeros) tal y como se aprecia en la figura 5.24(b). En las proximidades del punto crítico, $T=550\text{K}$ (figura 5.24(c)), la distribución se vuelve monótona decreciente con el número de agregados, mostrando su máximo valor en 1, que indica que la especie más abundante es el monómero. A estas condiciones termodinámicas, la distribución de población en ambas fases es cualitativamente idéntica: un 70% de los agregados son monómeros en la fase vapor frente a un 50% en el caso del líquido. Esto es lógico, ya que a $T=550\text{K}$ ambas fases tienen densidades similares y el punto crítico predicho por la teoría está muy próximo.

5.2.2 Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias y ternarias de n-alcános

La *Soft-SAFT* ha demostrado que es capaz de predecir el equilibrio líquido-vapor de sustancias como n-alcános, 1-alquenos y 1-alcánolos. Aunque esto es sumamente importante, la mayoría de los procesos industriales reales de interés involucran mezclas binarias, ternarias y de más componentes. Por ello es necesario que la ecuación de estado describa también correctamente el equilibrio de fases de mezclas. La SAFT es una ecuación que está formulada para describir sistemas multicomponentes, por lo que no es necesario introducir términos adicionales (ver capítulo 2 para más detalles).

Mezclas binarias

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar la *Soft-SAFT* a mezclas binarias de n-alcános. Se han estudiado mezclas de cadenas con longitudes pequeñas y moderadas: metano + etano, metano + propano, etano + propano, y etano + n-butano, etano + n-heptano y n-butano + n-heptano. Las mezclas elegidas presentan una asimetría moderada, aunque prácticamente todas ellas tienen un comportamiento no ideal. El estudio de estas mezclas binarias sirve de punto de partida para el de sistemas ternarios.

Se ha estudiado la mezcla binaria metano(1) + etano(2) a través de la ecuación SAFT. La longitud de cadena de ambos componentes es pequeña y similar. Se han utilizado los parámetros moleculares de las dos sustancias, obtenidos en la sección anterior (tabla 5.9), junto con las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$) y se ha predicho el equilibrio líquido-vapor.

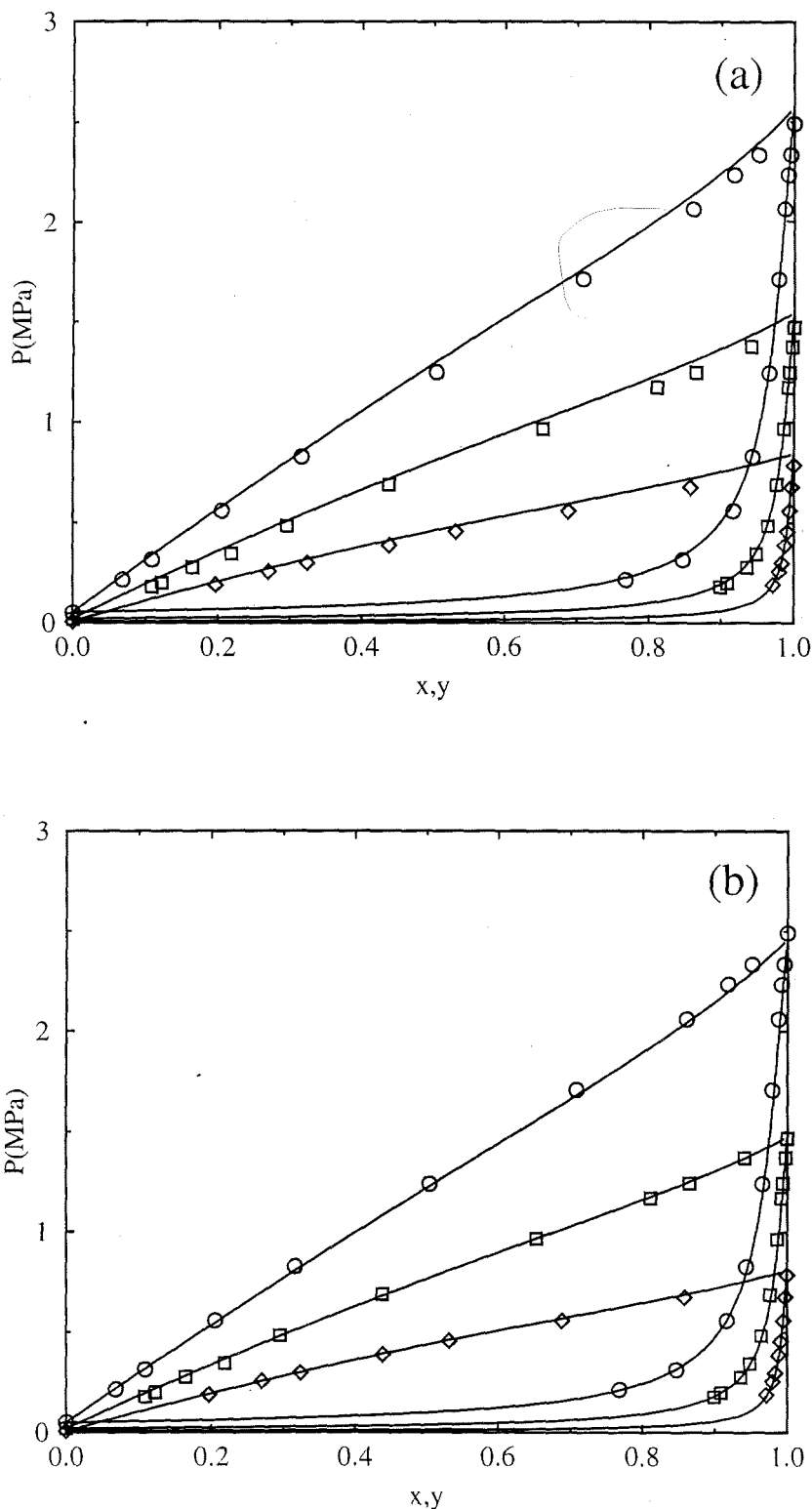


Figura 5.25: Diagramas presión/composición de la mezcla binaria metano(1) + etano(2) a diferentes temperaturas, predichos (a) y ajustando la mezcla a la temperatura superior (b), mediante la *Soft-SAFT*. Los círculos ($T=172.04\text{K}$), los cuadrados ($T=144.26\text{K}$) y los rombos ($T=158.15\text{K}$) representan los resultados experimentales.

La figura 5.25(a) muestra el diagrama presión/composición del sistema a diferentes temperaturas. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos corresponden a los datos experimentales tomados de la literatura [188]. Las tres temperaturas estudiadas se encuentran por debajo de las temperaturas críticas de los componentes puros, por lo que no aparece ningún punto crítico en el diagrama Px. El acuerdo entre resultados teóricos y experimentales es muy bueno en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiadas. si se tiene en cuenta que no se ha realizado ningún tipo de ajuste.

Para mejorar el acuerdo entre resultados teóricos y experimentales se han ajustado los parámetros de interacción binarios de la mezcla, ξ_{12} y η_{12} , a la fracción molar del líquido y del vapor experimentales a una determinada temperatura ($T=172.04K$) [188]. Los valores óptimos encontrados son $\xi_{12} = 0.9838$ y $\eta_{12} = 1.0090$ y proporcionan las predicciones mostradas en la figura 5.25(b). La curva superior ($T=172.04K$) representa el resultado de la *Soft-SAFT* al ajustar los datos experimentales. El resto de las curvas se han obtenido utilizando los valores de los parámetros binarios (sin ningún ajuste adicional) y prediciendo el comportamiento del sistema a temperaturas inferiores. Los símbolos son los resultados experimentales mostrados en la figura 5.25(a). Como se aprecia en 5.25(b), la comparación entre resultados teóricos y datos experimentales es excelente en todo el rango de composiciones, incluso a las temperaturas no ajustadas directamente.

La siguiente mezcla estudiada es el sistema metano(1) + propano(2). Se han utilizado de nuevo los parámetros moleculares de los n-alcanos (tabla 5.9) para predecir el comportamiento del sistema a diferentes temperaturas ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$). Paralelamente, se han ajustado los parámetros de interacción binarios a la fracción molar del líquido y del vapor experimentales a la temperatura $T=172.04K$. La figura 5.26 muestra los resultados obtenidos en los dos casos. Las líneas son los resultados de la *Soft-SAFT* (las líneas discontinuas son las predicciones de la ecuación y las continuas son las calculadas al ajustar los parámetros a la temperatura $T=172.04K$). Los diferentes símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura [189]. Como se puede observar, las predicciones de la ecuación de estado están en excelente acuerdo con los resultados experimentales. Obviamente, si se desea obtener con mayor precisión el comportamiento termodinámico es preciso utilizar la ecuación con los valores óptimos de ξ_{12} y η_{12} (ver tabla 5.12).

Se ha obtenido por último el diagrama presión/composición de la mezcla etano(1) + propano(2) a dos temperaturas diferentes, tal y como se muestra en la figura 5.27. Las líneas discontinuas son los resultados predichos por la *Soft-SAFT* (sin ningún tipo de ajuste) y los símbolos representan los resultados experimentales tomados de Matsche

Mezcla	ξ_{12}	η_{12}
metano + etano	0.9988	1.0219
metano + propano	0.9888	1.0246
etano + propano	1.0031	1.0146

Tabla 5.12: Valores óptimos de los parámetros de interacción binarios de las mezclas de n-alcanos ligeros.

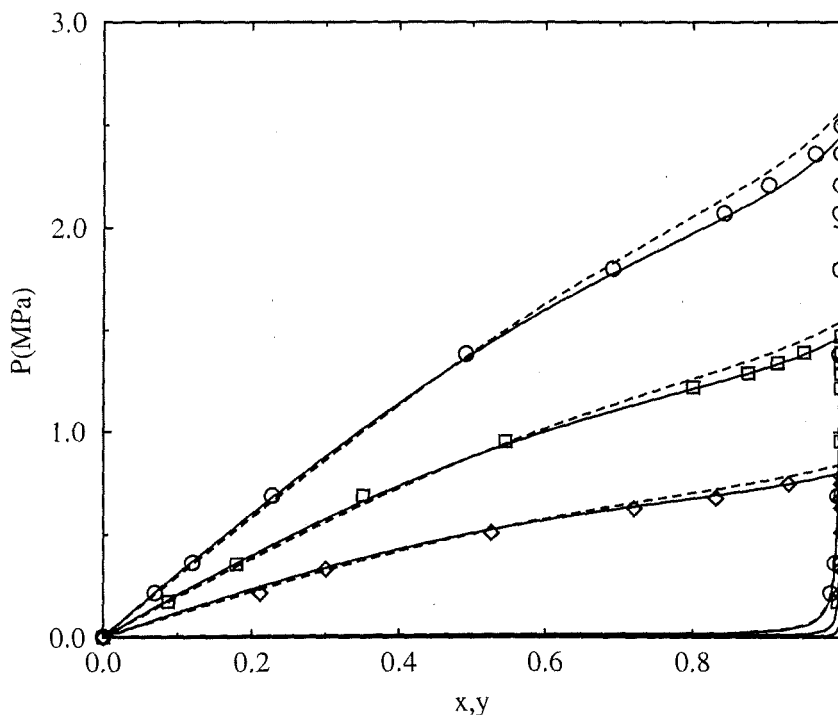


Figura 5.26: Proyección presión/composición del diagrama de fases del sistema metano(1) + propano(2). Las curvas discontinuas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las continuas se obtienen al ajustar la mezcla a la temperatura más alta. Los símbolos son los resultados experimentales a las mismas temperaturas de la figura anterior.

y Thodos [190]. El acuerdo entre ambos resultados es muy bueno en todos los casos. Como en las mezclas anteriores, se han obtenido los parámetros de interacción binarios de la forma usual, ajustando a $T=283\text{K}$. Los resultados obtenidos, representados mediante líneas continuas, están en excelente acuerdo con los datos experimentales.

Se han estudiado mezclas binarias más asimétricas que contienen moléculas con mayor número de átomos de carbono. La primera mezcla de esta serie ha sido etano(1) + n-heptano(2). La figura 5.28 muestra las predicciones teóricas (líneas discontinuas) obtenidas para este sistema utilizando únicamente los parámetros moleculares de los compuestos puros (tabla 5.9) y las reglas de Lorentz-Berthelot ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$), y los resultados experimentales tomados de la literatura [191], que se han representado mediante símbolos para las dos presiones estudiadas. El acuerdo entre predicciones de la *Soft-SAFT* y experimentos se mejora al ajustar ξ_{12} y η_{12} a la fracción molar del líquido y vapor experimentales a $P=1.379\text{MPa}$. Con los resultados obtenidos, mostrados en la tabla 5.13, las predicciones de la SAFT (líneas continuas) se encuentran en excelente acuerdo con los datos experimentales, incluso a otras condiciones termodinámicas ($P=0.689\text{MPa}$).

La última mezcla estudiada corresponde al sistema n-butano(1) + n-heptano(2). En la figura 5.29 se ha representado el diagrama temperatura/composición de la mezcla a dos presiones, $p=0.689$ y 1.379MPa . Los datos experimentales [192] son los símbolos y las predicciones de la *Soft-SAFT*, obtenidas sin ajuste alguno, se han representado mediante

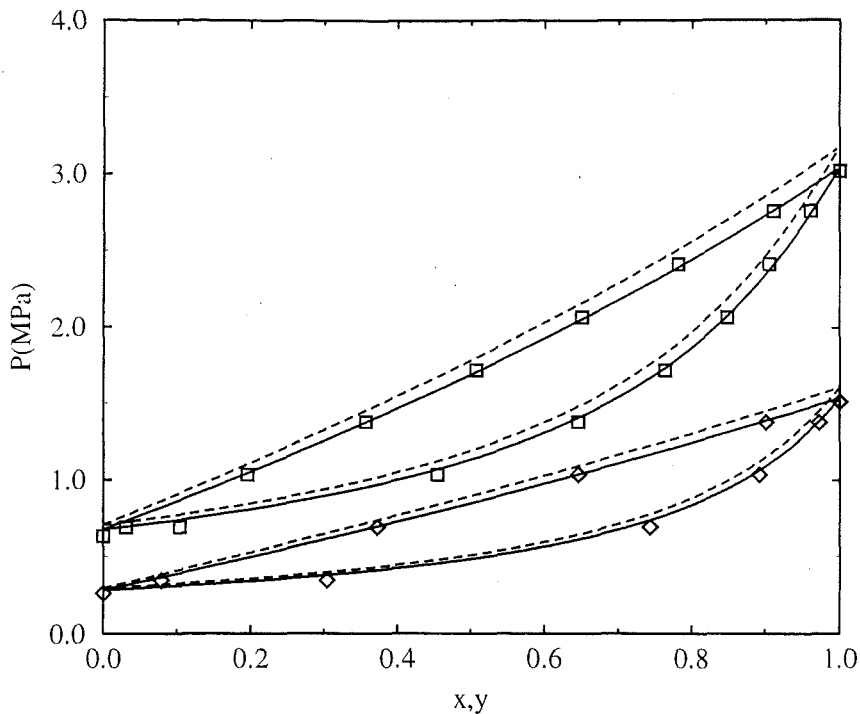


Figura 5.27: Diagrama Px de la mezcla etano(1) + propano(2). Las curvas son las predicciones (discontinuas) y ajuste a la temperatura más alta (continuas) mediante la SAFT. Los cuadrados (T=283.15K) y los rombos (T=255.33K) son los datos experimentales.

curvas discontinuas. El acuerdo entre ambos es bueno en todo el rango estudiado.

En este caso también se ha decidido mejorar el acuerdo existente entre teoría y experimentos ajustando la mezcla de la forma usual a la presión más alta estudiada. Los valores obtenidos (tabla 5.13) se han utilizado para comprobar si las predicciones de la teoría a otras presiones están en buen acuerdo con los resultados experimentales. Las líneas continuas representan los resultados de esta comprobación (ver figura 5.29). El equilibrio líquido-vapor es reproducido prácticamente de manera exacta para todas las condiciones termodinámicas estudiadas.

La mezcla etano(1) + n-butano(2) también se ha predicho de forma análoga al resto de sistemas binarios. Los parámetros de interacción óptimos para esta mezcla se encuentran en la tabla 5.13, aunque no se presenta ninguna gráfica ya que los resultados obtenidos son similares a los ya presentados.

Mezcla	ξ_{12}	η_{12}
etano + n-butano	0.9838	1.0090
etano + n-heptano	0.9837	1.0238
n-butano + n-heptano	1.0032	1.0241

Tabla 5.13: Valores óptimos de los parámetros de interacción binarios de las mezclas de n-alcenos con peso molecular moderado.

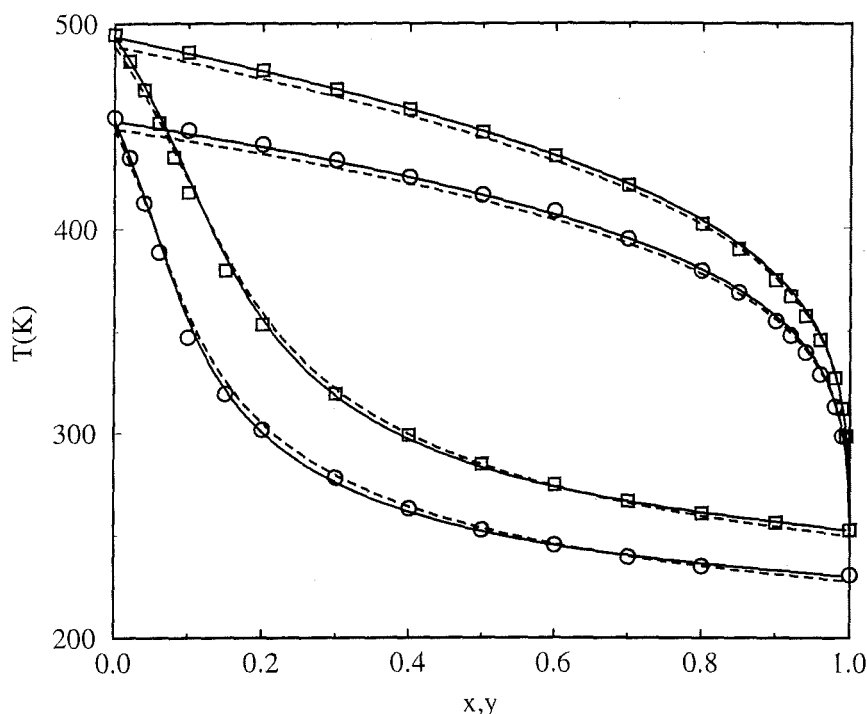


Figura 5.28: Proyección Tx de la mezcla etano(1) + n-heptano(2). Las curvas discontinuas son las predicciones de la teoría y las continuas los resultados al ajustar la mezcla a la presión más elevada. Los círculos ($P=0.689\text{MPa}$) y los cuadrados ($P=1.379\text{MPa}$) son los datos experimentales.

Equilibrio de fases de mezclas ternarias de n-alcanos

Para comprobar la precisión con que la *Soft-SAFT* es capaz de predecir los diagramas de fases de mezclas ternarias, se han estudiado dos mezclas de n-alcanos a condiciones termodinámicas diferentes. Los parámetros moleculares utilizados poseen un claro significado físico y describen con gran precisión el equilibrio líquido-vapor de los compuestos puros. El comportamiento de mezclas, predicho ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$) y optimizando los parámetros binarios de interacción, se ajusta de forma excelente a los resultados experimentales. La ecuación de estado SAFT, a diferencia de la mayoría de modelos tradicionales, posee un alto poder predictivo. Esta condición es esencial si se pretende describir el comportamiento de este tipo de sistemas, ya que no es posible realizar ajustes adicionales para mejorar las predicciones de la ecuación.

Se han estudiado dos mezclas ternarias de n-alcanos: una primera, metano + etano + propano, cuyos componentes son bastante similares en tamaño y energía de dispersión, y una segunda, etano + n-butano + n-heptano, en el que las propiedades moleculares difieren moderadamente. A continuación se presentan de forma separada los resultados obtenidos para estos dos sistemas. Además de discutir el acuerdo entre las predicciones de la teoría y los resultados experimentales de la forma de las curvas de coexistencia, se ha estudiado con detalle si la *Soft-SAFT* es capaz de describir correctamente el comportamiento de las

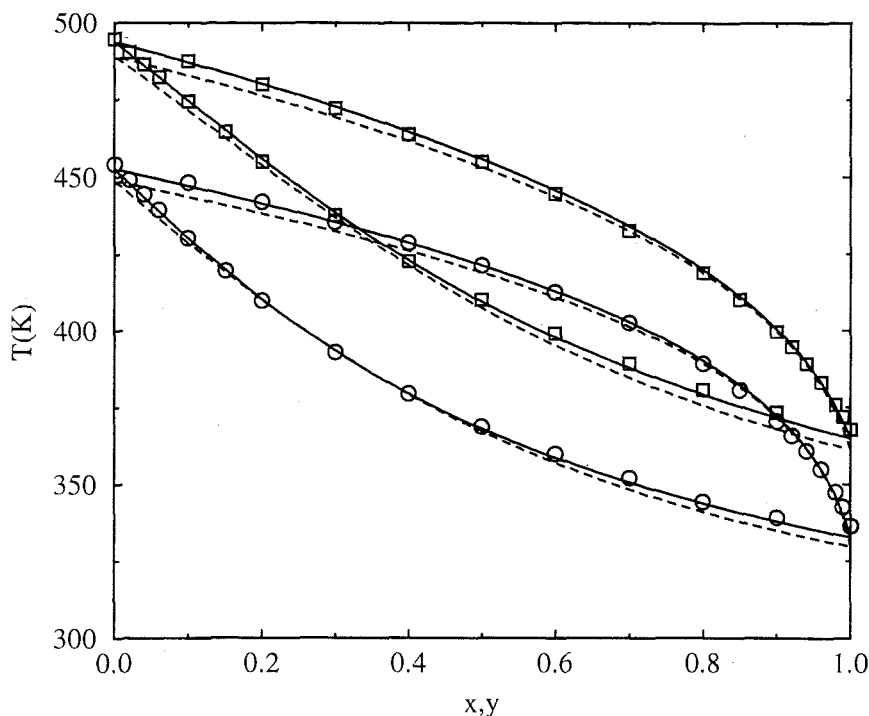


Figura 5.29: Diagrama temperatura/composición del sistema binario n-butano(1) + n-heptano (2). Las curvas son las predicciones (discontinuas) y ajustes a la presión más elevada (continuas) al usar la SAFT, y los símbolos son los resultados experimentales a las condiciones de la figura 5.28.

*tie lines*².

Se han utilizado los valores optimizados de los parámetros de interacción binarios, ξ_{12} y η_{12} , de las mezclas estudiadas (metano + etano, metano + propano y etano + propano), junto con los parámetros moleculares de los compuestos puros (tabla 5.9) para predecir, sin ningún tipo de ajuste, el equilibrio líquido-vapor de la mezcla ternaria metano(1) + etano(2) + propano(3).

Los diagramas ternarios de esta mezcla, a diferentes presiones y temperatura constante $T=199.83\text{K}$, se muestran en las figuras 6.17 (a) y 6.17 (b). Los resultados experimentales, tomados de Wichterle y Kobayashi [193], se han representado mediante diferentes símbolos. Las curvas continuas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* a las condiciones termodinámicas anteriores, que van desde los 0.276MPa (figura 6.17 (a)) hasta los casi 5MPa (figura 6.17 (b)). Los resultados experimentales se encuentran distribuidos en el diagrama ternario a lo largo de todo el rango de composiciones. Como se puede observar en ambas figuras, el acuerdo general entre predicciones teóricas y resultados experimentales es excelente, especialmente en la región correspondiente a presiones bajas e intermedias. Para presiones más altas ($P=4.999\text{MPa}$) se presentan ligeras diferencias entre ambos resultados, posiblemente debido a la proximidad del punto crítico del metano. De cualquier modo,

²Se ha utilizado el término directamente del inglés debido a que no se ha encontrado una traducción adecuada del concepto.

las desviaciones entre teoría y experimentos se encuentran por debajo del 5% en todos los casos.

La mezcla se ha estudiado también a una temperatura inferior, $T=172.04\text{K}$, y a diferentes presiones, desde $P=0.221\text{MPa}$ hasta 2.068MPa , tal y como se muestra en la figura 6.18 (a). Las líneas continuas representan los resultados predichos por la ecuación de estado y los diferentes símbolos corresponden a los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor en las condiciones mencionadas (ver leyenda de la figura). El acuerdo entre los dos resultados es también excelente.

Las figuras anteriores muestran como la *Soft-SAFT* es capaz de predecir correctamente las curvas de equilibrio. Sin embargo en los diagramas ternarios, a diferencia de lo que ocurre con los de los compuestos puros y mezclas binarias, las *tie lines*, o líneas que unen los puntos de equilibrio entre las dos fases, no se pueden obtener *a priori*³. Esto es importante, ya que una incorrecta predicción de las *tie lines* produce valores de equilibrio erróneos. Algunas ecuaciones tradicionales, aunque predicen correctamente la forma de la curva, proporcionan valores de equilibrio equivocados. Se ha estudiado el comportamiento de estas líneas teóricamente para verificar si la SAFT las describe consistentemente. En la figura 6.18 (b) se puede observar el diagrama de coexistencia de la mezcla metano(1) + etano(2) + propano(3) a $T=172.04\text{K}$ y $P=0.221\text{MPa}$. Las curvas son las predicciones de la ecuación y los símbolos los resultados experimentales. También se han obtenido las *tie lines* (líneas continuas) mediante la SAFT y se han comparado con los datos experimentales (líneas discontinuas). Como se puede apreciar la teoría no sólo es capaz de predecir la forma de las curvas de coexistencia sino también las *tie lines* experimentales con gran precisión.

El sistema estudiado en la sección anterior se caracteriza por estar compuesto por moléculas que tienen tamaño y energías de dispersión similares. En esta parte se presentan los resultados de la ecuación *Soft-SAFT* para el sistema ternario etano(1) + n-butano(2) + n-heptano(3). La ecuación se ha aplicado del mismo modo que en el caso anterior: los parámetros moleculares se han tomado de la tabla 5.9 y ξ_{ij} y η_{ij} , para cada una de las interacciones cruzadas, vienen dadas por los valores de la tabla 5.13. Las predicciones de la ecuación de estado se han comparado con resultados experimentales en las figuras 6.19 (a) ($T=338.71\text{K}$), 6.19 (b) ($T=366.48\text{K}$) y 6.20 (a) ($T=394.26\text{K}$). En todas ellas se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a diferentes presiones (desde $P=3.103\text{MPa}$ hasta $P=6.895\text{MPa}$). Las curvas son las predicciones teóricas obtenidas y los distintos símbolos corresponden a los resultados experimentales tomados de la literatura. Como se aprecia en las tres figuras, el acuerdo entre ambos es excelente en todo el rango de temperaturas y presiones estudiadas, si se tiene en cuenta que no se ha realizado ningún ajuste adicional.

Se han escogido unas condiciones termodinámicas particulares para comparar con más detalle las predicciones teóricas y los resultados experimentales. La figura 6.20 (b) muestra

³En los diagramas de sustancias puras y binarios, las *tie lines* son paralelas al eje de temperatura o presión, ya que unen puntos de equilibrio ($T_I = T_{II}$ y/o $P_I = P_{II}$). En el caso de mezclas ternarias todos los puntos del diagrama se encuentran a la misma presión y temperatura.

el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a $T=394.26\text{K}$ y $P=4.826\text{MPa}$. Las líneas discontinuas son las *tie lines* experimentales y las continuas representan las predicciones de la *Soft-SAFT*. De nuevo el acuerdo entre ambos resultados es excelente. Aunque no se ha mostrado aquí, se ha comprobado que la ecuación predice correctamente el comportamiento de las *tie lines* para todas las condiciones termodinámicas estudiadas.

Una vez que la *Soft-SAFT* ha probado que es capaz de describir el comportamiento experimental de este tipo de sistemas, se puede utilizar para predecir el equilibrio líquido-vapor a condiciones termodinámicas diferentes. La figura 6.21 muestra el diagrama de fases de la mezcla ternaria a $T=477.59\text{K}$ y tres presiones distintas, junto a sus correspondientes *tie lines*.

5.3 Termodinámica y equilibrio de fases de cadenas ramificadas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones de la SAFT-B, derivadas en el capítulo 2, al caso de cadenas ramificadas. Se ha estudiado el efecto de la longitud de cadena y de la ramificación sobre la presión y el potencial químico a condiciones supercríticas. Esto permite conocer si las aproximaciones efectuadas al derivar la nueva versión de la SAFT describen cualitativamente los principales efectos de la ramificación. Se han aplicado las mismas ecuaciones para obtener el equilibrio líquido-vapor de cadenas de esfera dura ramificadas de diferente longitud y grado de ramificación. También se ha utilizado la ecuación de estado propuesta para predecir las temperaturas críticas de algunos alcanos ramificados cortos. Esta comparación es importante porque permite validar los resultados obtenidos previamente.

5.3.1 Estudio de propiedades supercríticas de cadenas ramificadas

Se ha aplicado la ecuación de estado SAFT-B, desarrollada en esta tesis, para obtener el comportamiento de propiedades termodinámicas a condiciones supercríticas de cadenas ramificadas formadas por segmentos de esfera dura. Los resultados obtenidos se han comparado con las predicciones de la SAFT para cadenas lineales. Se han estudiado el factor de compresibilidad y el potencial químico de exceso de cadenas de esfera dura lineales y ramificadas. La descripción adecuada de este tipo de propiedades es esencial para la obtención del equilibrio de fases de este tipo de sistemas.

En esta sección se han obtenido las propiedades de cadenas formadas por segmentos de esfera dura, es decir, el potencial de interacción entre las moléculas es puramente repulsivo y no se ha utilizado la energía libre de Helmholtz de campo medio ($\epsilon_{mf} = 0$).

La figura 5.30 muestra esquemáticamente algunos de los isómeros considerados por la SAFT-B en función del número de segmentos y de puntos de articulación presentes en la cadena. Únicamente se han mostrado los isómeros que la SAFT-B puede diferenciar. Así por ejemplo, para el caso de $m = 6$ y $n_{art} = 1$, existe otro isómero ramificado con tres brazos en el que el punto de articulación se encuentra en el tercer segmento de la cadena principal, en lugar del segundo como indica la figura 5.30. La ecuación de estado predice las mismas propiedades termodinámicas para ambos isómeros. Todo ello es un defecto de la aproximación utilizada para derivar las ecuaciones de la versión SAFT-B y no del modelo propuesto.

En los resultados que se presentan a continuación se no se muestran datos de simulación por las siguientes razones. Para el caso de cadenas lineales se ha demostrado en trabajos previos de la SAFT [28, 29] que el primer orden de perturbaciones describe correctamente la compresibilidad en función de la fracción de empaquetamiento para cadenas de hasta ocho segmentos. Para cadenas ramificadas prácticamente no existen datos de simulación del modelo desarrollado en este trabajo. Las simulaciones moleculares de cadenas ramificadas

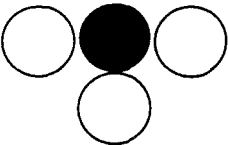
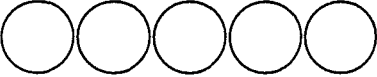
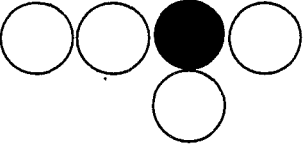
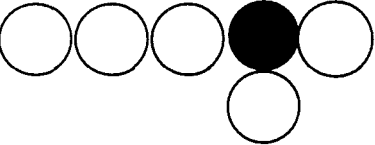
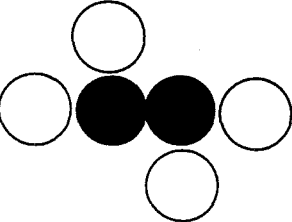
	4	0
	4	1
	5	0
	5	1
	6	0
	6	1
	6	2
Modelo de cadena	Segmentos	Articulaciones

Figura 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.

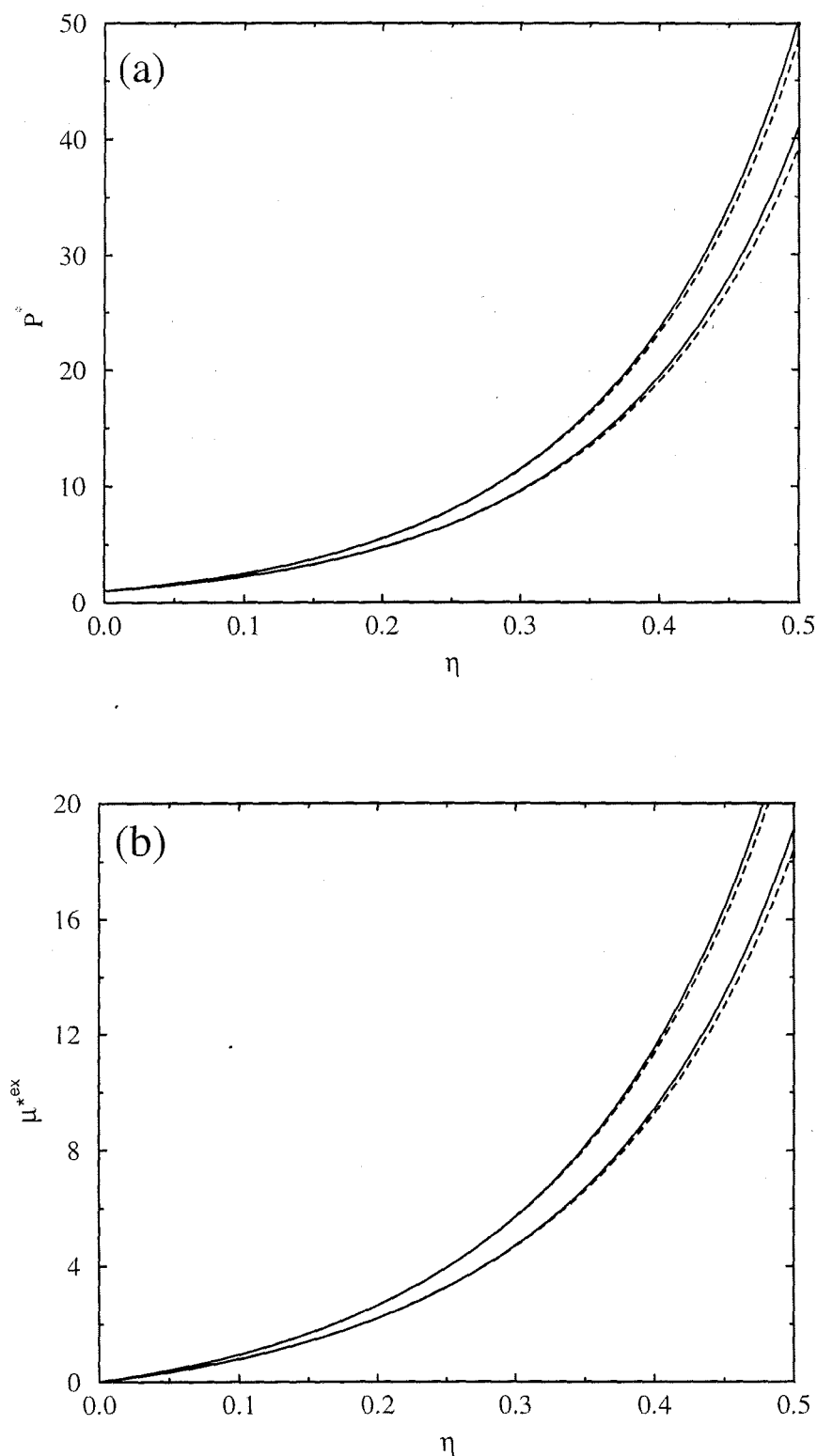


Figura 5.31: Compresibilidad (a) y potencial químico de exceso (b), en función de la fracción de empaquetamiento, de cadenas de esfera dura. Las líneas continuas representan las predicciones de la SAFT (cadenas lineales) y las discontinuas las de la SAFT-B (cadenas ramificadas con un punto de articulación) para moléculas formadas por cuatro (curvas inferiores) y cinco (curvas superiores) segmentos.

son muy costosas desde el punto de vista computacional debido a la complejidad de la arquitectura molecular. Puesto que la ecuación de estado SAFT ha demostrado su poder predictivo en diferentes versiones se ha decidido comparar directamente las predicciones del modelo en el caso de sustancias reales. Para más detalles ver la sección 5.3.2 de este capítulo. De todos modos se han considerado las conclusiones de los estudios llevados a cabo en la literatura para estos sistemas y se han aplicado a los sistemas estudiados en la presente memoria.

En la figura 5.31(a) se presentan los resultados obtenidos para el factor de compresibilidad de cadenas de esfera dura en función de la fracción de empaquetamiento η para cuatro cadenas diferentes. Las curvas inferiores representan las compresibilidades de isómeros con cuatro segmentos ($m = 4$) y las superiores con cinco segmentos ($m = 5$). En ambos casos las líneas continuas representan los resultados para cadenas lineales utilizando la ecuación SAFT y las curvas discontinuas son las predicciones de la SAFT-B para cadenas ramificadas con un punto de articulación.

La compresibilidad del sistema aumenta al incrementar la longitud de la cadena y/o al aumentar la fracción de empaquetamiento del sistema. Como se puede observar para las dos longitudes de cadena estudiadas, la compresibilidad del sistema es muy poco sensible a los detalles de la estructura y geometría molecular. Las predicciones de las ecuaciones SAFT y SAFT-B son muy similares para η y m constantes, aunque los resultados de la SAFT-B indican que la compresibilidad de los isómeros ramificados es inferior a la de los lineales. Estos cálculos están de acuerdo con los datos obtenidos mediante simulación molecular por Yethiraj y Hall [194] para modelos de cadenas ramificadas similares. También se observa que las diferencias entre las presiones de un sistema cadenas lineales y uno ramificado, para una misma fracción de empaquetamiento, disminuye conforme la longitud de la cadena aumenta. Este resultado es el esperado debido a que la compresibilidad de una cadena es una función fuertemente dependiente del número de segmentos y no de los detalles moleculares [37, 38, 194]. Conforme m aumenta el número relativo de segmentos involucrados en la ramificación (segmentos próximos al punto de articulación) disminuye. Esto hace que las diferencias entre propiedades volumétricas de cadenas atómicas lineales y ramificadas disminuyan conforme éstas contienen mayor número de segmentos. Esto es precisamente lo que reproduce la SAFT-B: el término que contribuye en la descripción de la ramificación es esencialmente independiente de m , mientras que la contribución debido a los brazos aumenta con la longitud de la cadena.

También se ha estudiado la dependencia con la fracción de empaquetamiento, longitud de cadena y grado de ramificación del potencial químico de exceso de cadenas duras. La figura 5.31(b) muestra los resultados obtenidos para los sistemas estudiados anteriormente. Los símbolos representan lo mismo que en la figura anterior. Los potenciales químicos de exceso mayores corresponden a los isómeros de longitud $m = 5$ y los de menor valor a $m = 4$. Como se observa en la figura 5.31(a) el potencial químico de exceso es una función creciente de la fracción de empaquetamiento. Es interesante destacar que el potencial químico es poco dependiente de la geometría molecular de las cadenas aunque su valor,

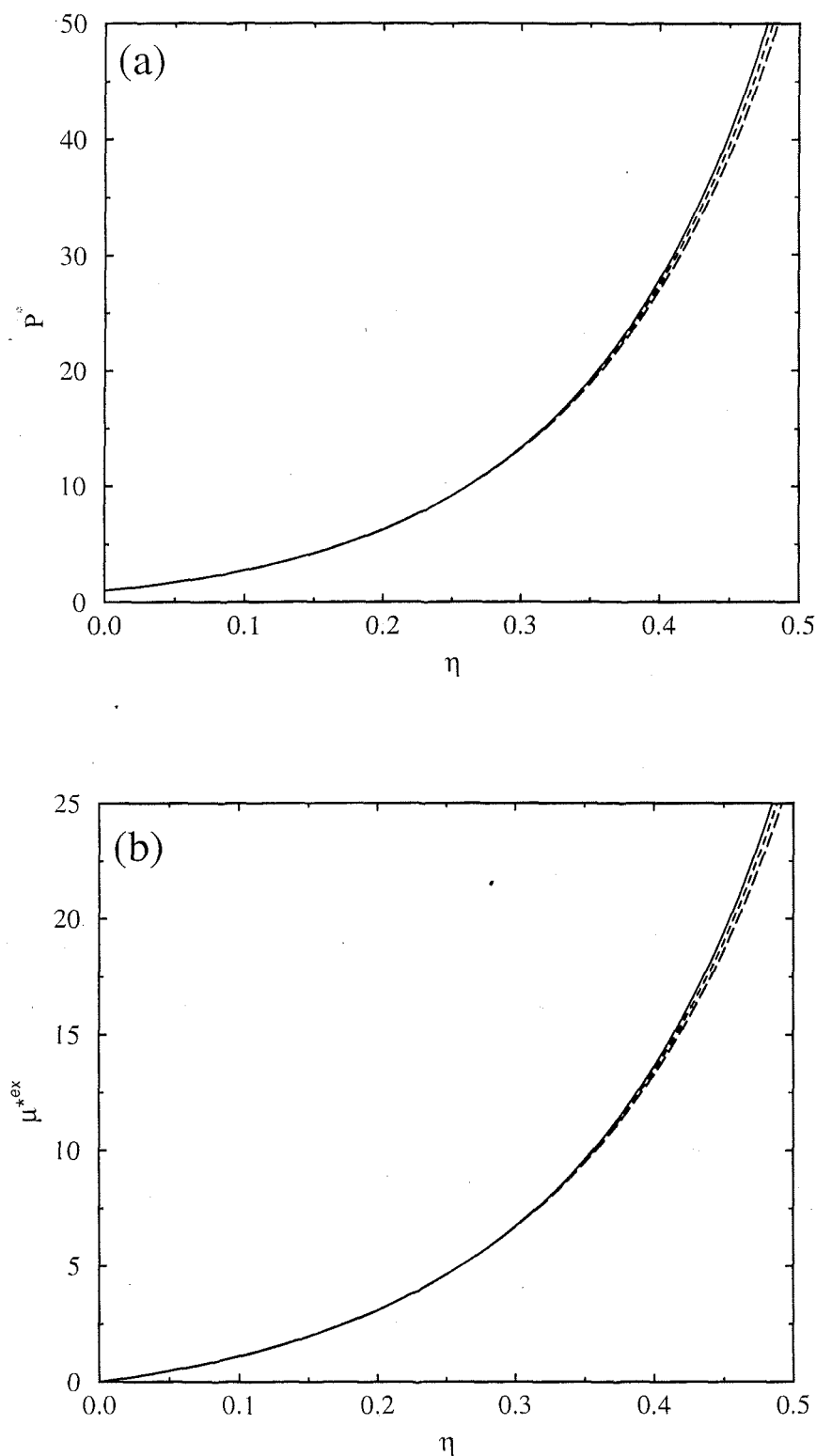


Figura 5.32: Compresibilidad (a) y potencial químico de exceso (b), en función de la fracción de empaquetamiento, de cadenas de esfera dura. Las líneas continuas (lineales), discontinuas (una ramificación) y discontinuas a grandes trazos (dos puntos de ramificación) representan las predicciones de la SAFT y la SAFT-B para cadenas formadas por seis segmentos.

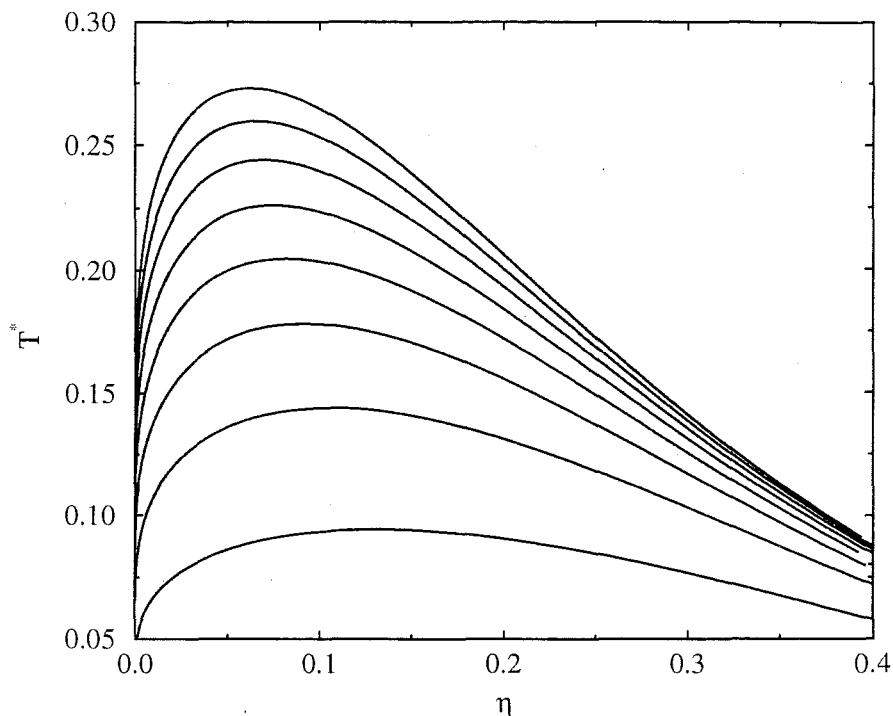


Figura 5.33: Fracciones de empaquetamiento (densidades) líquido y vapor, en función de la temperatura reducida, para cadenas lineales de esfera dura con longitudes desde uno hasta ocho (en sentido ascendente de la temperatura) con una energía libre de campo medio para las interacciones atractivas.

a una misma fracción de empaquetamiento, es menor para cadenas ramificadas que para lineales.

Se ha analizado el comportamiento de la compresibilidad y el potencial químico de exceso de tres isómeros de cadenas formadas por seis segmentos ($m = 6$). En la figura 5.30 aparecen esquemáticamente las arquitecturas de estas tres moléculas. La figura 5.32(a) muestra el factor de compresibilidad, como función de la fracción de empaquetamiento, de los tres isómeros con $m = 6$. Las diferentes curvas representan las compresibilidades de los sistemas formados por cadenas lineales (línea continua), cadenas ramificadas con un punto articulado (línea discontinua) y cadenas ramificadas con dos segmentos de articulación (línea discontinua a grandes trazos). Las diferentes curvas se han obtenido utilizando las ecuaciones de la SAFT (cadenas lineales) y de la SAFT-B (cadenas ramificadas). Como en los sistemas estudiados anteriormente el principal efecto de la ramificación es la disminución progresiva de la presión del sistema. Esto hace que la compresibilidad de un sistema formado por cadenas con dos puntos articulados sea inferior, a la misma fracción de empaquetamiento, que el de un sistema de cadenas con una sola articulación.

Al igual que en los sistemas anteriores se ha representado el potencial químico de exceso de los tres sistemas anteriores en función de la fracción empaquetamiento. La figura 5.32(b) muestra las diferencias existentes en esta propiedad dependiendo del grado de ramificación del sistema.

5.3.2 Equilibrio líquido-vapor de cadenas isoméricas

Una vez que se ha comprobado, al menos de forma cualitativa, que la SAFT-B es capaz de predecir las características más relevantes de las propiedades termodinámicas de cadenas ramificadas se pueden aplicar las ecuaciones derivadas en este trabajo al cálculo de la coexistencia líquido-vapor de fluidos moleculares puros.

Antes de utilizar las ecuaciones de equilibrio de fases determinadas por la energía libre de la SAFT-B, se ha obtenido el equilibrio líquido-vapor de cadenas lineales de esfera dura de hasta ocho segmentos. Este cálculo, llevado a cabo hace algunos años por Chapman *et al.* [29], se ha repetido en la presente memoria por dos razones. En primer lugar, permite comprobar si el código de ordenador desarrollado es correcto al comparar con los resultados obtenidos por Chapman *et al.* (figuras 3, 4 y 5 de [29]). En segundo lugar, el equilibrio líquido-vapor de cadenas lineales, y en concreto, sus propiedades críticas, es necesario para comprobar la validez de la SAFT-B en la descripción de sistemas reales.

Para obtener la coexistencia líquido-vapor de cadenas de esfera dura es preciso considerar explícitamente la contribución de la energía libre de Helmholtz de campo medio (ver capítulo 2). Para el cálculo del equilibrio de fases es conveniente reducir las propiedades termodinámicas de interés respecto al volumen de esfera dura, $b = (\pi/6)\sigma^3$, y a la energía de campo medio, ϵ_{mf} : $T^* = k_B T / \epsilon_{mf}$, $P^* = P b / \epsilon_{mf}$ y $\mu^* = \mu / \epsilon_{mf}$.

Se han obtenido las fracciones de empaquetamiento de las fases líquido y vapor como funciones de la temperatura reducida, tal y como se muestra en la figura 5.33. Las curvas de coexistencia de las cadenas lineales con varios segmentos de esfera dura, desde un segmento hasta ocho, describen cualitativamente el comportamiento de este tipo de sistemas (como la serie homóloga de los n-alcenos): desplazamiento de la temperatura crítica hacia temperaturas más altas y de la densidad crítica hacia valores inferiores conforme aumenta la longitud de cadena. Este comportamiento conjunto da como resultado un desplazamiento de las curvas de coexistencia hacia temperaturas superiores y densidades inferiores.

También se han obtenido las curvas de presión de vapor en función de la temperatura para los mismos sistemas considerados anteriormente. La figura 5.34(a) muestra la dependencia de la presión de vapor como función de la temperatura y la 5.34(b) el diagrama de Clausius-Clapeyron correspondiente, es decir, el logaritmo de la presión de vapor frente al inverso de la temperatura para las ocho primeras cadenas de esfera dura. El comportamiento observado en ambas figuras es el esperado: la presión de vapor de las cadenas con mayor longitud es menor que la correspondiente presión de vapor para cadenas más cortas a la misma presión. Como se puede observar con mayor claridad en la figura 5.34(b) la pendiente de la presión de vapor es más negativa conforme aumenta la longitud de cadena m .

Una vez que se ha comprobado que el código de ordenador desarrollado proporciona resultados fiables para el caso de cadenas de esfera dura lineales se puede aplicar la SAFT-B para predecir el equilibrio líquido-vapor de cadenas ramificadas. La figura 5.35 muestra los diagramas de coexistencia de cuatro cadenas de esfera dura, dos lineales (curvas continuas)

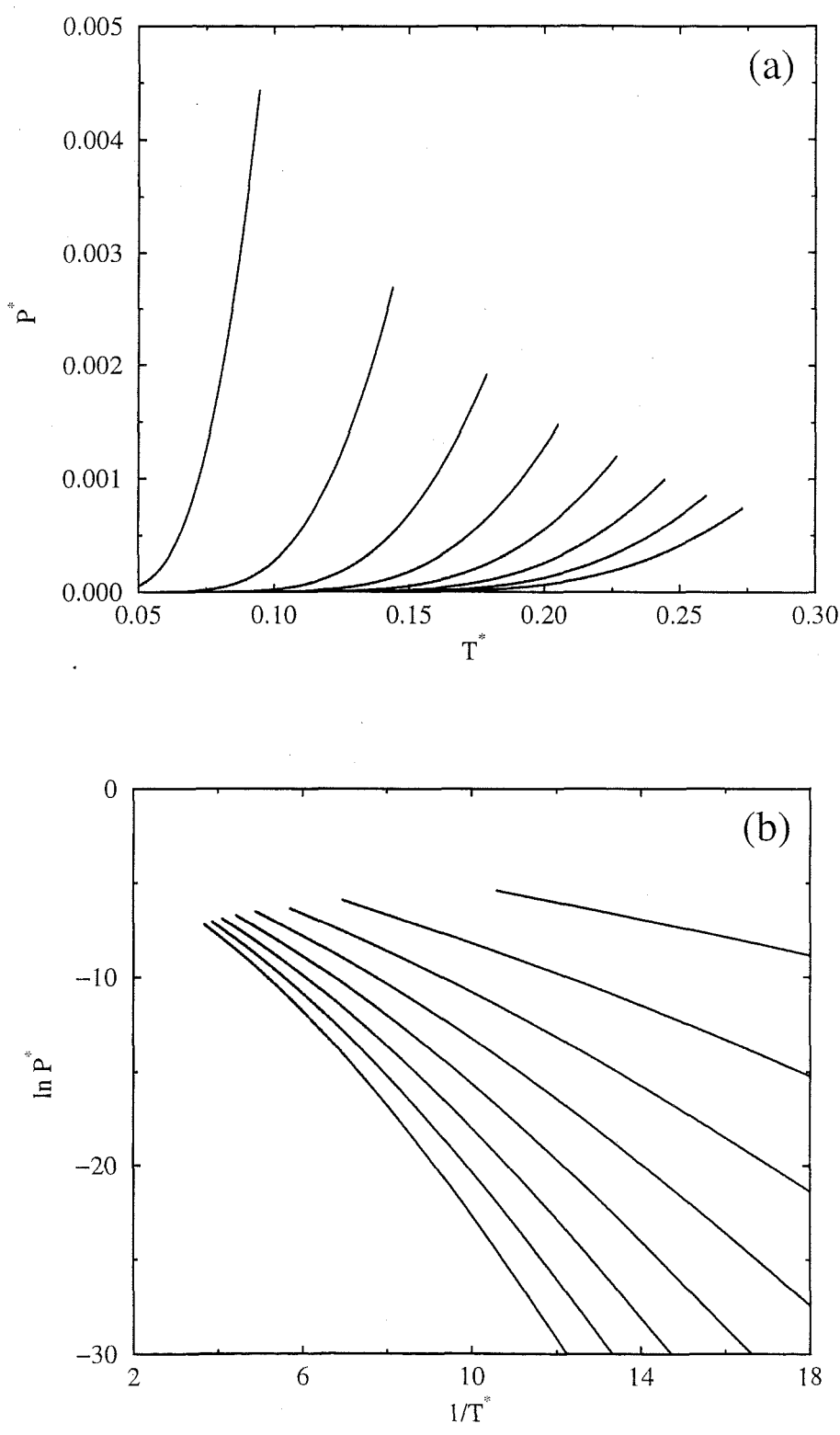


Figura 5.34: Presión de vapor en función de la temperatura (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) para las cadenas lineales de esfera dura estudiadas en la figura anterior. La longitud de cadena aumenta en dirección creciente de la temperatura.

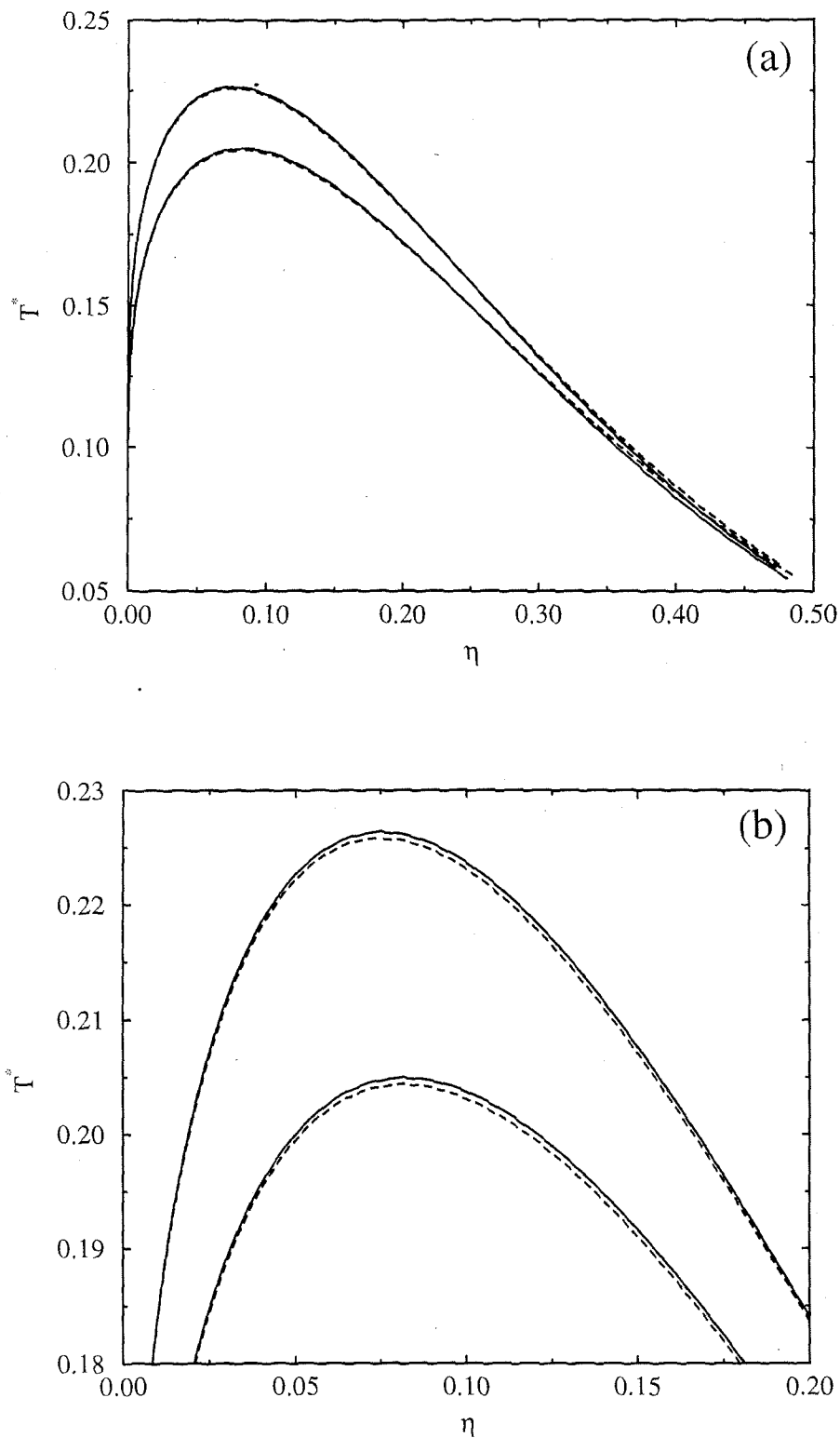


Figura 5.35: Diagramas de coexistencia de cadenas de esfera dura (a) y ampliación de la región crítica (b). Las líneas representan las predicciones de la SAFT (cadenas lineales) y de la SAFT-B (cadenas ramificadas con un punto de articulación) para cadenas formadas por cuatro (curvas inferiores) y cinco (curvas superiores) segmentos.

y dos ramificadas con un punto de articulación (curvas discontinuas). Las arquitecturas moleculares de estas cadenas se muestran en la figura 5.30. Las curvas de coexistencia a las temperaturas más bajas corresponden a cadenas isoméricas formadas por cuatro segmentos y las situadas a temperaturas más elevadas a isómeros con cinco segmentos. En 5.35(a) aparecen los diagramas completos. Se ha mostrado en 5.35(b) una ampliación de la curva de coexistencia en las proximidades de las regiones críticas de estos sistemas. Como se puede apreciar en ambas figuras la ecuación SAFT-B predice un efecto de la ramificación sobre los diagramas de fases muy pequeño. Esencialmente se observan dos efectos: primero, disminuye la temperatura crítica del fluido, y segundo, desplaza la posición del punto crítico del sistema hacia fracciones de empaquetamiento (densidades) más pequeñas. Este comportamiento predicho por la SAFT-B, prácticamente inapreciable en la figura 5.35(a), se observa experimentalmente en los alcanos más ligeros aunque de una manera mucho más pronunciada. Esto significa que la SAFT-B únicamente describe este comportamiento de forma cualitativa. El resultado combinado es tal que las curvas de coexistencia de las cadenas ramificadas se desplazan hacia temperaturas y densidades más bajas respecto a las curvas de los isómeros lineales. A temperaturas inferiores, lejos de la región crítica, la curva de coexistencia de los isómeros ramificados predice fracciones de empaquetamiento de la fase líquida más altas que las correspondientes de cadenas lineales.

También se ha calculado, aunque los resultados no se han presentado, el efecto de la ramificación sobre la presión de vapor de los sistemas estudiados. Se han encontrado dos regiones en todo el rango de temperaturas de coexistencia, a bajas y altas temperaturas. En la primera región la presión de vapor de las cadenas ramificadas es mayor que la de los isómeros lineales a la misma temperatura, y en la segunda región el comportamiento se invierte.

Por último se ha investigado el efecto de la presencia de más de un punto de ramificación en cadenas formadas por esfera dura sobre el diagrama de coexistencia y la presión de vapor. En la figura 5.36 se han representado las curvas de equilibrio líquido-vapor completas (5.36(a)) y una ampliación de las regiones próximas a los puntos críticos (5.36(b)) de los tres isómeros de cadenas de esfera dura formadas por seis segmentos (ver figura 5.30). La línea continua representa el equilibrio líquido-vapor de cadenas lineales, la discontinua el de cadenas con un punto de articulación y la discontinua a grandes trazos corresponde al de cadenas con dos segmentos de articulación. Al igual que en los casos de la figura 5.35, el efecto de las ramificaciones es desplazar las curvas de coexistencia hacia temperaturas y densidades inferiores. Este desplazamiento es mayor si el número de ramificaciones aumenta. A bajas temperaturas también se observa un aumento de la densidad de la fase líquida, a las mismas condiciones termodinámicas, si se incrementa el número de ramificaciones de las cadenas. Al igual que en los sistemas estudiados anteriormente el efecto que predice la SAFT-B de la ramificación sobre la presión de vapor del sistema es muy pequeño y prácticamente inapreciable si se representan las curvas en una misma figura. El comportamiento obtenido es similar al de los isómeros formados por cuatro y cinco segmentos.

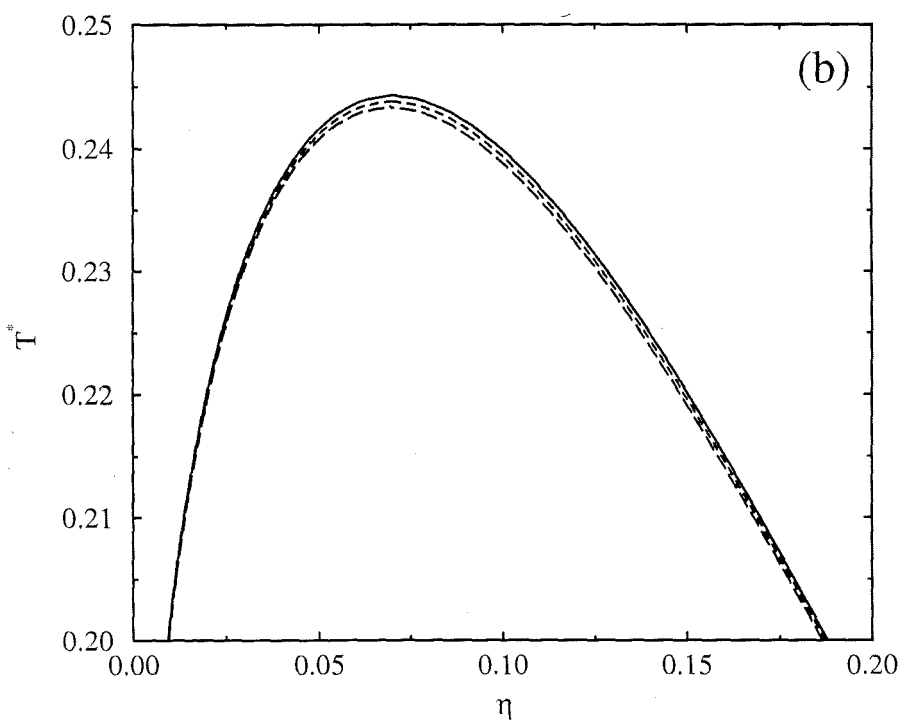
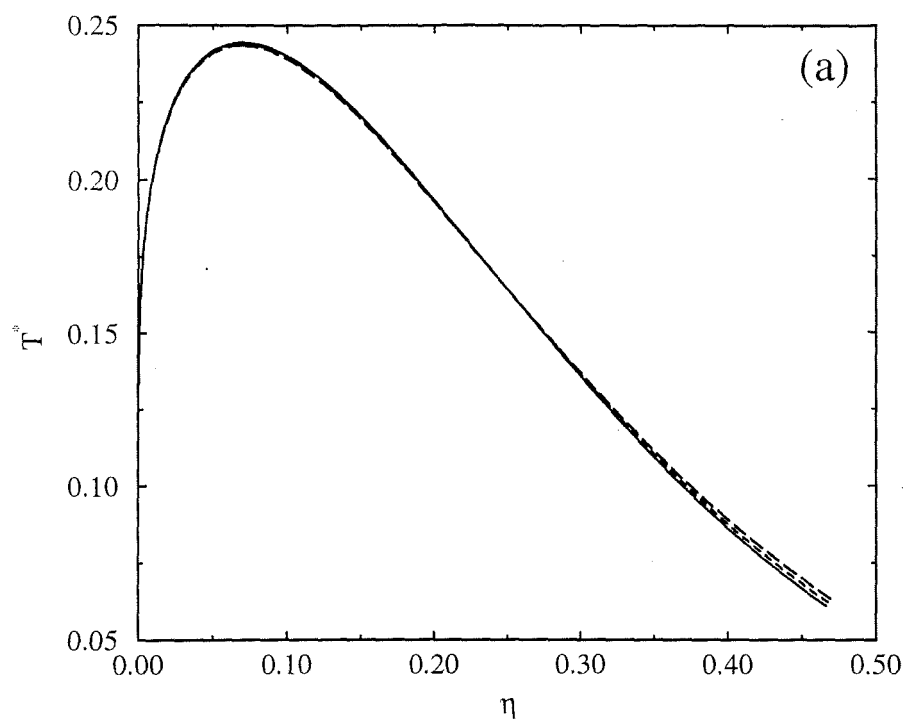


Figura 5.36: Diagramas de coexistencia de cadenas de esfera dura (a) y ampliación de la región crítica (b). Las líneas continuas (lineales), discontinuas (una ramificación) y discontinuas a grandes trazos (dos puntos de ramificación) representan las predicciones de la SAFT y la SAFT-B para cadenas formadas por seis segmentos.

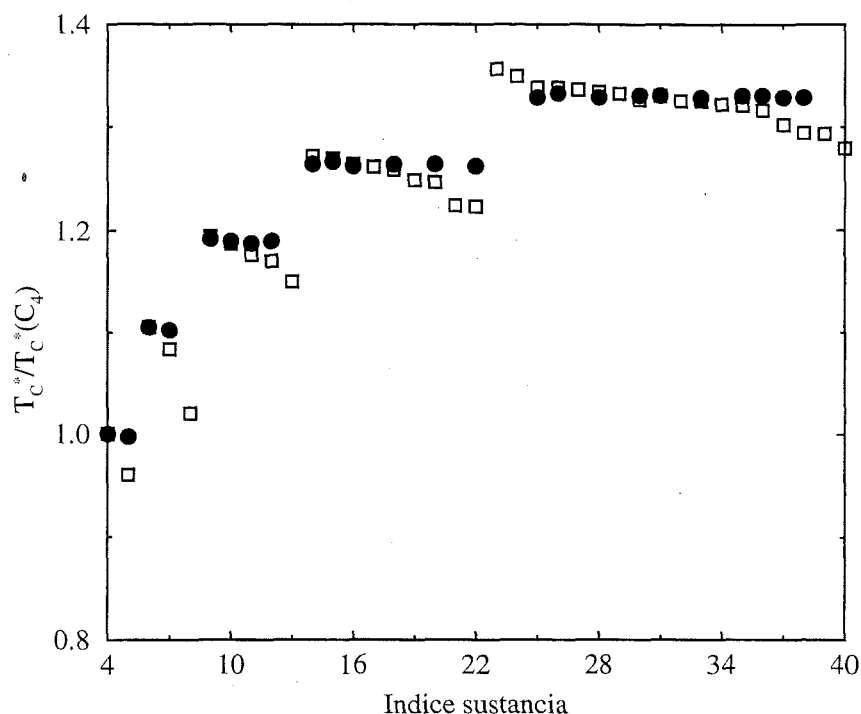


Figura 5.37: Temperaturas críticas de los primeros alcanos (lineales y ramificados) que contienen hasta ocho átomos de carbono. Los cuadrados son los resultados experimentales tomados de la literatura y los círculos oscuros representan las predicciones de la SAFT-B. Cada alcano se representa mediante un número entero a lo largo del eje de abscisas (ver tabla III de [195]).

Se han utilizado los resultados obtenidos en esta sección para describir la temperatura crítica de alcanos ramificados. Para aplicar la SAFT-B a un caso real es preciso relacionar la longitud de cadena de la ecuación de estado con el número de átomos de carbono presentes en el alcano. Jackson y Gubbins [30] han propuesto una relación sencilla entre ambas magnitudes que permite conectar el modelo de cadenas de esfera dura con campo medio y la estructura molecular de un n-alcano real: $m = 1 + C/3$, donde m es la longitud de cadena de la SAFT y C es el número de átomos de carbono de la sustancia real. El diámetro de segmento, σ , y la energía de campo medio, ϵ_{mf} , son calculados ajustando la presión y temperatura críticas predichas por la teoría al punto crítico del n-butano con $m = 2.333$. Este procedimiento predice con precisión la temperatura crítica de los primeros n-alcanos.

En este trabajo se ha utilizado este procedimiento para el caso de cadenas lineales y ramificadas, lo que permite describir el comportamiento de la temperatura crítica de los primeros alcanos. La figura 5.37 muestra las temperaturas críticas experimentales tomadas de la literatura [186] (cuadrados) de los alcanos lineales y ramificados que contienen hasta ocho átomos de carbono. En realidad el eje de ordenadas representa la temperatura crítica reducida respecto a la del n-butano. Esta molécula se puede considerar el primer n-alcano que se comporta regularmente respecto al resto de la serie, de ahí su uso como medida de

unidad. Para cada grupo de isómeros se ha representado la temperatura crítica de un alcano determinado en sentido decreciente de la temperatura. Este procedimiento ha sido utilizado previamente por MacDowell y Vega [195]. También se han representado las predicciones de la SAFT-B para los mismos valores del eje de abscisas. Para identificar el alcano que corresponde a cada número del eje x, MacDowell y Vega han presentado una tabla (tabla III de [195]) que relaciona cada alcano con el índice de sustancia. Como se puede apreciar en la figura 5.37 el acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones de la teoría es sólo cualitativo para los alcanos ramificados. Esto es así porque el modelo propuesto es demasiado simplificado para describir en detalle las diferencias entre isómeros de alcanos: únicamente tiene en cuenta que los segmentos próximos al punto de articulación poseen un enlace rígido mientras que los que forman el resto de la cadena son completamente flexibles.

Los resultados obtenidos se pueden mejorar introduciendo modificaciones en el modelo y en la ecuación de estado. Es posible considerar un modelo más realista en el que las cadenas ramificadas estén representadas por moléculas heteronucleares, es decir, que los segmentos que representan los diferentes grupos químicos del alcano sean distintos. Esta modificación en el modelo, que introduce volúmenes moleculares diferentes en la descripción de un alcano lineal y uno ramificado, ha demostrado ser importante en estudios previos de alcanos ramificados [195]. Es posible también que el uso de un fluido de referencia como el de Lennard-Jones, que incorpora interacciones atractivas y repulsivas, junto con las consideraciones anteriores pueda predecir de forma más exacta las diferencias entre los isómeros de alcanos. El problema de este planteamiento es que no se dispone en la actualidad de la función de distribución de tres cuerpos (como función de la temperatura y la densidad) que interaccionan mediante el potencial de Lennard-Jones aunque es posible que en los próximos años existan expresiones que proporcionen este tipo de información. La implementación de una versión de la SAFT para cadenas ramificadas utilizando un fluido de referencia Lennard-Jones es inmediata a partir de las ecuaciones presentadas en el capítulo 2 de esta tesis.

5.4 Estudio de líneas críticas en mezclas binarias de n-alcenos

El conocimiento de las propiedades críticas de los n-alcenos puros y sus mezclas es esencial para el diseño de todo tipo de procesos utilizados a gran escala en la industria química. La posición del punto crítico en un fluido puro permite conocer *a priori* si el sistema presenta separación de fases o si por el contrario es homogéneo, a unas determinadas condiciones termodinámicas. En el caso de componentes puros es extremadamente difícil determinar las propiedades críticas de n-alcenos más allá del n-decano, debido esencialmente a que si la temperatura está por encima de los 650K los hidrocarburos se descomponen térmicamente. En el caso de mezclas la situación es aun más complicada por el aumento de la fenomenología que exhiben este tipo de sistemas. Si se aplica la regla de las fases de Gibbs, no sólo existe equilibrio líquido-vapor, sino también equilibrio líquido-líquido y gas-gas, y regiones de coexistencia de tres fases (en mezclas de n-alceno se encuentran únicamente regiones líquido-líquido-gas). Otro fenómeno interesante que ocurre en sistemas binarios, no existente en fluidos puros, es que los puntos críticos y los estados en los que coexisten tres fases no son puntos fijos del diagrama de fases. Debido a la presencia del segundo componente aparece un grado de libertad termodinámico adicional que hace posible encontrar estos estados a lo largo de curvas en el espacio tridimensional (presión/temperatura/composición). En sistemas con más componentes la variedad del comportamiento de fases se vuelve aun más rico.

Scott y Konynenburg [72-74], en los años setenta, introdujeron un esquema riguroso para clasificar todas las mezclas binarias existentes en la naturaleza. Esta clasificación se explica en función de las proyecciones sobre el plano presión/temperatura de las presiones de vapor de los componentes puros, las líneas críticas y las líneas de coexistencia de tres fases, y como todas ellas se unen entre sí. Estos autores [73, 74], utilizando la ecuación de van der Waals en el caso de mezclas (reglas de mezcla de fluido único), introdujeron seis tipos principales de comportamientos de fases. En realidad, únicamente predijeron los cinco primeros tipos con esta ecuación de estado, aunque postularon la existencia de un sexto tipo de comportamiento que se vio confirmado experimentalmente más tarde. También introdujeron el concepto de diagrama de fases global: un diagrama en el espacio de las razones entre los parámetros de los componentes en el que cada tipo de comportamiento de fases ocupa una determinada región. A partir de estos diagramas es posible demostrar que existen transiciones continuas entre los diferentes tipos de comportamientos cuando los parámetros de los componentes se modifican suavemente.

La figura 5.30 muestra la clasificación de Scott y Konynenburg de mezclas binarias. El tipo I muestra una línea crítica líquido-gas continua que conecta los puntos críticos de los componentes puros. El tipo II, además de la línea líquido-gas continua del tipo I, tiene una línea de coexistencia de tres fases líquido-líquido-gas a bajas temperaturas. Esta línea se extiende a bajas presiones hasta que interacciona con las fases sólidas, mientras que a temperaturas superiores termina en un punto crítico final superior (UECP, del inglés *upper critical end point*), donde comienza una línea crítica con carácter líquido-líquido que

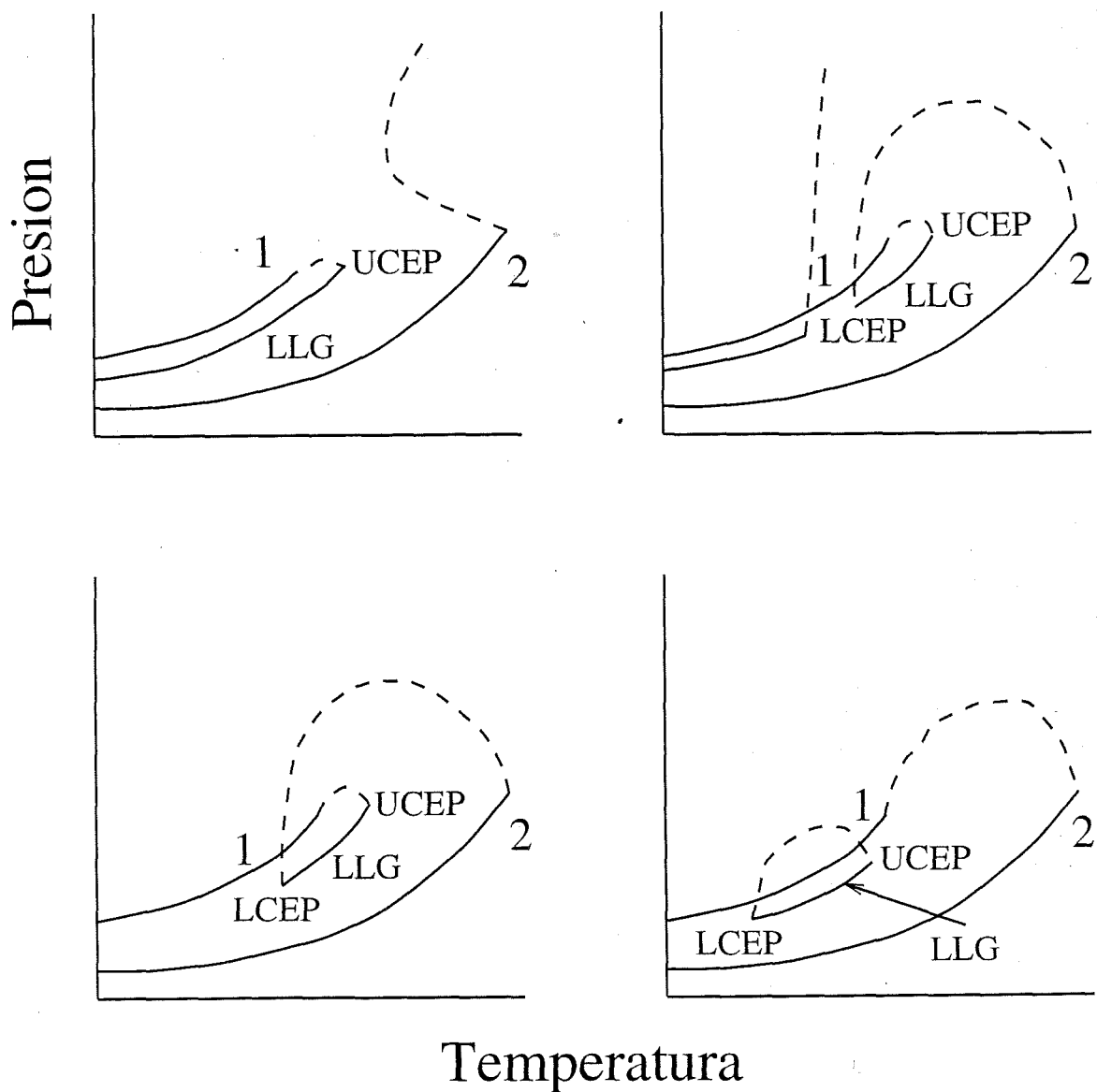


Figura 5.38: Diagramas presión/temperatura de los seis comportamientos de fases diferentes según la clasificación de Scott y Konynenburg.

se extiende indefinidamente hacia regiones de altas presiones. El comportamiento tipo II aparece como consecuencia de la inmiscibilidad creciente entre los componentes que forman la mezcla binaria. Si se aumenta esta inmiscibilidad, la línea crítica líquido-líquido del comportamiento II se desplaza hacia temperaturas superiores llegando a interaccionar con la línea líquido-gas que une los puntos críticos de los componentes puros apareciendo el comportamiento tipo III. En estos sistemas la línea crítica líquido-gas deja de ser continua, partiéndose en dos ramas. La primera va desde el punto crítico del componente más volátil hasta un punto crítico final superior (UCEP), donde finaliza la línea de tres fases (líquido-líquido-gas). La segunda rama, de carácter líquido-líquido, se extiende desde el otro punto crítico del componente puro hacia presiones altas. Las mezclas binarias que presentan comportamiento IV tienen dos líneas críticas líquido-gas, que finalizan en un UCEP y en un LCEP respectivamente, y una tercera línea crítica líquido-líquido que parte de otro UCEP, a temperaturas inferiores, similar al que se da en el comportamiento tipo II. En los diagramas tipo IV la región líquido-líquido-gas se encuentra dividida en dos ramas separadas. El comportamiento tipo V es muy similar al tipo IV, excepto que la línea líquido-líquido-gas a bajas temperaturas no existe, al igual que la línea crítica líquido-líquido asociada a ella. Por último, el comportamiento tipo VI es muy similar al tipo II, en el que existe una línea crítica líquido-gas continua que une los puntos críticos de los componentes puros. A bajas temperaturas aparece una línea de temperaturas críticas superiores de mezcla (UCST, del inglés *upper critical solution temperature*) que describe el límite de altas temperaturas de la región de inmiscibilidad líquido-líquido y que está conectada a la línea líquido-líquido-gas mediante un UCEP. A más bajas temperaturas existe una curva de temperaturas críticas inferiores de mezcla (LCST, del inglés *lower critical solution temperature*) que termina en un LCEP, donde comienza la línea líquido-líquido-gas. Las dos ramas de la línea crítica líquido-líquido se unen en la región de altas presiones (punto hiper crítico de mezcla) formando un dominio cerrado (*closed loop*) de inmiscibilidad líquido-líquido. Este comportamiento peculiar observado a bajas temperaturas es consecuencia de las fuertes interacciones específicas entre los dos componentes (enlaces de hidrógeno).

Las mezclas metano + n-alcano pueden exhibir miscibilidad parcial en las proximidades del punto crítico del metano puro. Esta solubilidad parcial de hidrocarburos ligeros con otros de mayor masa molecular proporciona una valiosa información, tanto desde el punto de vista práctico (diseño de procesos de separación) como teórico (conocimiento de las causas moleculares de la segregación). Es bien conocido que la solubilidad mutua entre dos componentes en una mezcla aumenta con la temperatura debido a la disponibilidad de energía térmica para superar las fuerzas de interacción que tienden a separar las sustancias (término energético o entálpico). Si la temperatura supera la temperatura crítica superior de mezcla (UCST), el sistema presenta una única fase homogénea. Existen en cambio otros sistemas en los que la mezcla se vuelve completamente miscible si disminuye la temperatura por debajo de la temperatura crítica inferior de la mezcla (LCST). La existencia de este comportamiento, presente en mezclas binarias que involucran sustancias asociantes (puentes de hidrógeno), se debe al efecto entrópico dominante sobre las

contribuciones energéticas a bajas temperaturas. Hasta mediados de los años sesenta se creyó que únicamente los sistemas con uno o dos componentes polares producían este efecto. Rowlinson y colaboradores [196–198] demostraron que la inmiscibilidad líquido-líquido (por encima de la LCST) se puede presentar en mezclas de moléculas no polares de la misma familia química si el tamaño y las energías de dispersión de las moléculas de los dos componentes son lo suficientemente diferentes. En concreto, se han encontrado temperaturas críticas inferiores de mezclas en sustancias que pertenecen a una serie homóloga cuando la diferencia de tamaños moleculares excede cierto valor. La serie de mezclas metano + n-alcano ha sido estudiada extensivamente para determinar cual es el primer n-alcano que produce la inmiscibilidad en las cercanías del punto crítico del metano. La mezcla metano + n-hexano ha sido estudiada en detalle desde el punto de vista experimental por ser la candidata idónea en varias ocasiones [199–204]. Pero no fue hasta 1963 cuando Rowlinson y Davenport [197] demostraron rigurosamente que el n-hexano es el primer miembro de la serie de los n-alcanos que presenta este comportamiento. Ya en los años setenta, Kobayashi y colaboradores [205, 206] realizaron el estudio completo del diagrama de fases del sistema metano + n-hexano.

Utilizando los resultados obtenidos en secciones anteriores, se ha estudiado el comportamiento crítico de mezclas de n-alcanos. Las predicciones de la SAFT se comparan con los resultados experimentales obtenidos de la literatura. Esto ha permitido también obtener detalladamente el comportamiento de fases de mezclas de n-alcanos que exhiben miscibilidad parcial líquida.

5.4.1 Líneas críticas de n-alcanos mediante la *Soft*-SAFT

Se ha aplicado la ecuación de estado *Soft*-SAFT para calcular las líneas críticas de dos series de mezclas binarias de n-alcanos: n-butano + n-alcano y metano + n-alcano. Para comprobar la habilidad de la ecuación en la predicción del comportamiento crítico de estos sistemas se han comparado los resultados teóricos con datos experimentales tomados de la literatura.

Al igual que en el cálculo de diagramas de coexistencia, para obtener el comportamiento crítico de mezclas es preciso conocer los parámetros moleculares de los componentes puros del sistema. En este caso sólo se necesitan tres parámetros: el tamaño de segmento, σ , la energía de dispersión, ϵ/k_B y la longitud de cadena, m . Se han utilizado dos conjuntos de parámetros diferentes. El primero, utilizado en la sección 5.2, corresponde los parámetros optimizados obtenidos al ajustar la densidad del líquido saturado experimental y exigir la igualdad del potencial químico en las fases líquido y vapor [84]. Los valores, que se muestran en la tabla 5.9, son capaces de proporcionar una buena descripción de las curvas de presión de vapor, así como de la coexistencia de fases sobre un amplio rango de temperaturas. Puesto que el interés de este estudio se centra en la *predicción* del comportamiento crítico, se ha utilizado un procedimiento diferente que ha demostrado ser más adecuado [85]. El segundo juego de parámetros se ha calculado a partir del primero escalando σ y

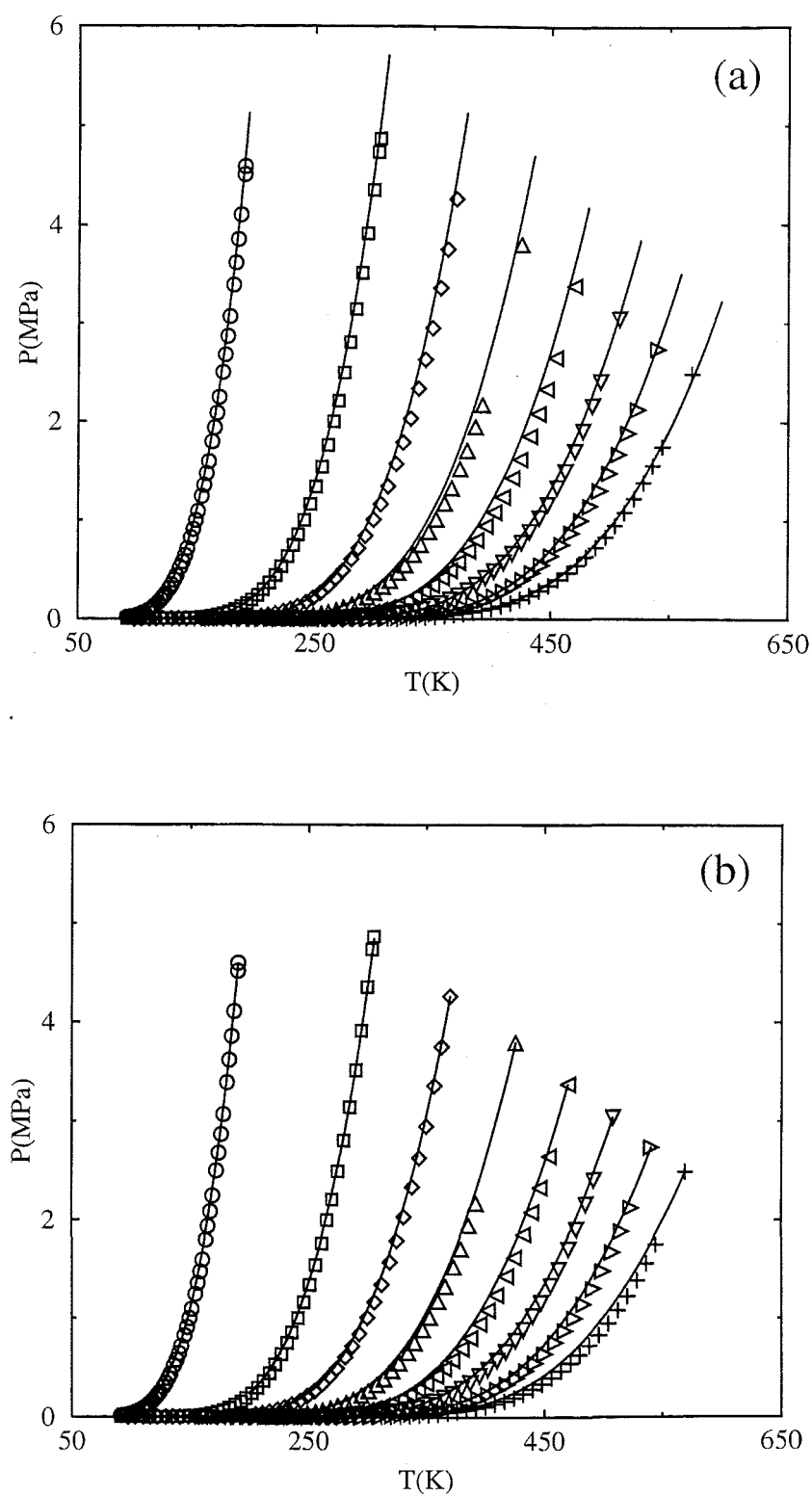


Figura 5.39: Curvas de presión de vapor de los ocho primeros miembros de la familia de n -alcanos. Las líneas son las predicciones de la *Soft-SAFT* al utilizar los parámetros óptimos (a) y los escalados (b), y los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura (del metano al n -octano de bajas a altas temperaturas).

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	m
metano	3.843	144.940	1.000
etano	3.760	186.628	1.594
propano	3.853	203.470	1.997
n-butano	4.048	224.215	2.196
n-pentano	4.016	227.459	2.699
n-hexano	3.908	225.865	3.367
n-heptano	4.070	231.689	3.726
n-octano	3.885	239.230	3.948

Tabla 5.14: Valores escalados a las temperatura y presión críticas de los parámetros moleculares de los ocho primeros n-alcenos estudiados.

ϵ/k_B a la temperatura y presión críticas de cada n-alceno puro (ver tabla 5.14). Estos nuevos parámetros proporcionan una mejor descripción de las curvas de presión de vapor en las proximidades de cada punto crítico. Es importante matizar que aunque este procedimiento describe mejor el diagrama de fases en esta región, no reproduce las características reales del sistema. Al aproximarse a un punto crítico, las fluctuaciones del sistema crecen aparentemente de manera indefinida. Este fenómeno no se puede describir con ecuaciones analíticas. Para tener en cuenta este incremento en las fluctuaciones del sistema se deben incorporar en la teoría las inhomogeneidades que existen bajo estas condiciones.

Antes de presentar los resultados obtenidos para las mezclas se han comparado las presiones de vapor experimentales y las predichas por la *Soft-SAFT* utilizando los dos conjuntos de parámetros moleculares. La figura 5.31 muestra esta comparación para los ocho primeros miembros de la serie, desde el metano hasta el n-octano. En la figura 5.31(a), las líneas son las predicciones de la teoría al utilizar los parámetros optimizados y los símbolos representan los datos experimentales [186]. El acuerdo es excelente en todo el rango de presión como se ha comprobado en la sección 5.2. Es de esperar que al utilizar los parámetros escalados se obtenga una mejor representación de la región crítica (figura 5.31(b)). Es interesante destacar que estos valores no sólo proporcionan resultados muy exactos cerca de la región crítica, sino también en el rango completo de las temperaturas consideradas. Sin embargo, aunque la descripción de la proyección presión/temperatura es buena, no es posible predecir la densidad del líquido saturado de forma tan precisa como lo hacen los parámetros optimizados. Este es el precio que hay que pagar por exigir que la ecuación de estado prediga la temperatura y presión críticas. No es posible predecir simultáneamente la región crítica y el diagrama de coexistencia en un amplio rango de temperaturas con el mismo conjunto de parámetros moleculares y una ecuación analítica como la *Soft-SAFT*.

Serie n-butano + n-alceno

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la serie n-butano + n-alceno, desde el metano hasta el n-octano. Se acepta generalmente en la literatura que el n-butano

es el primer miembro de la serie que se comporta regularmente respecto al resto de los n-alcanos. El metano y el etano, y dependiendo de la propiedad termodinámica bajo estudio, el propano también, presentan un comportamiento anómalo con respecto al de n-alcanos con mayor número de átomos de carbono. Un ejemplo clásico de esta fenomenología es la bien conocida dependencia de la presión crítica de los n-alcanos con el número de átomos de carbono, descrita en la sección 5.2 del presente trabajo. Por esta razón se ha elegido comenzar el estudio de mezclas con este compuesto. Es importante matizar que una vez que se han obtenido los parámetros moleculares de los componentes puros se puede predecir el comportamiento de las mezclas sin más que utilizar las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$), sin necesidad de *ningún ajuste adicional*.

La figura 5.32(a) muestra la proyección presión/temperatura de los primeros miembros de la serie n-butano + n-alcano, desde la mezcla n-butano + metano hasta n-butano + propano utilizando los parámetros moleculares optimizados (no escalados a las propiedades críticas). Las líneas continuas representan las presiones de vapor de los componentes puros. El final de cada curva es el punto crítico del n-alcano. Las líneas discontinuas son las predicciones de los puntos críticos de la mezcla mediante la *Soft-SAFT* y los símbolos representan los puntos experimentales tomados de la literatura [207]. Como se puede observar todas las líneas críticas son continuas y tienen carácter líquido-gas (comportamiento tipo I de acuerdo a la clasificación de Scott y Konynenburg [73, 74]). Aunque la ecuación es capaz de reproducir la forma de las líneas críticas, el uso de los parámetros optimizados únicamente describe de forma cualitativa el comportamiento de las mezclas. Este resultado es el esperado ya que la ecuación de estado es analítica y las reglas de mezcla utilizadas son de campo medio (aproximación de fluido único de van der Waals [7]).

Las predicciones de la *Soft-SAFT* obtenidas al utilizar los parámetros moleculares escalados a la temperatura y presión críticas (tabla 5.14) se muestran en la figura 5.32(b). Las líneas continuas son las presiones de vapor predichas por la SAFT, las discontinuas las predicciones de los puntos críticos de las tres mezclas y los símbolos representan los resultados experimentales. Al utilizar la misma ecuación con el nuevo conjunto de parámetros se obtiene un acuerdo cuantitativo con los resultados experimentales. En el caso de la mezcla n-butano + metano las predicciones de la SAFT subestiman los resultados experimentales en todo el rango de temperaturas. Este compuesto, como se ha mencionado con anterioridad, presenta un comportamiento anómalo. Las pequeñas discrepancias entre las predicciones y los resultados experimentales de la línea crítica de este sistema pueden ser debidas a tales efectos.

Se ha estudiado también el resto de la serie de mezclas y los resultados se presentan en la figura 5.33. Se han obtenido las curvas de presión de vapor de los componentes (desde el n-butano al n-octano) utilizando los parámetros optimizados (líneas continuas) y las líneas críticas de todas las mezclas, representadas en la figura 5.33(a). Los símbolos son los resultados experimentales disponibles en la literatura [207]. Puesto que el interés se centra en la región crítica de las mezclas, sólo se ha representado la parte del diagrama correspondiente a las altas presiones (próximas a las regiones críticas) de las curvas de presión de vapor

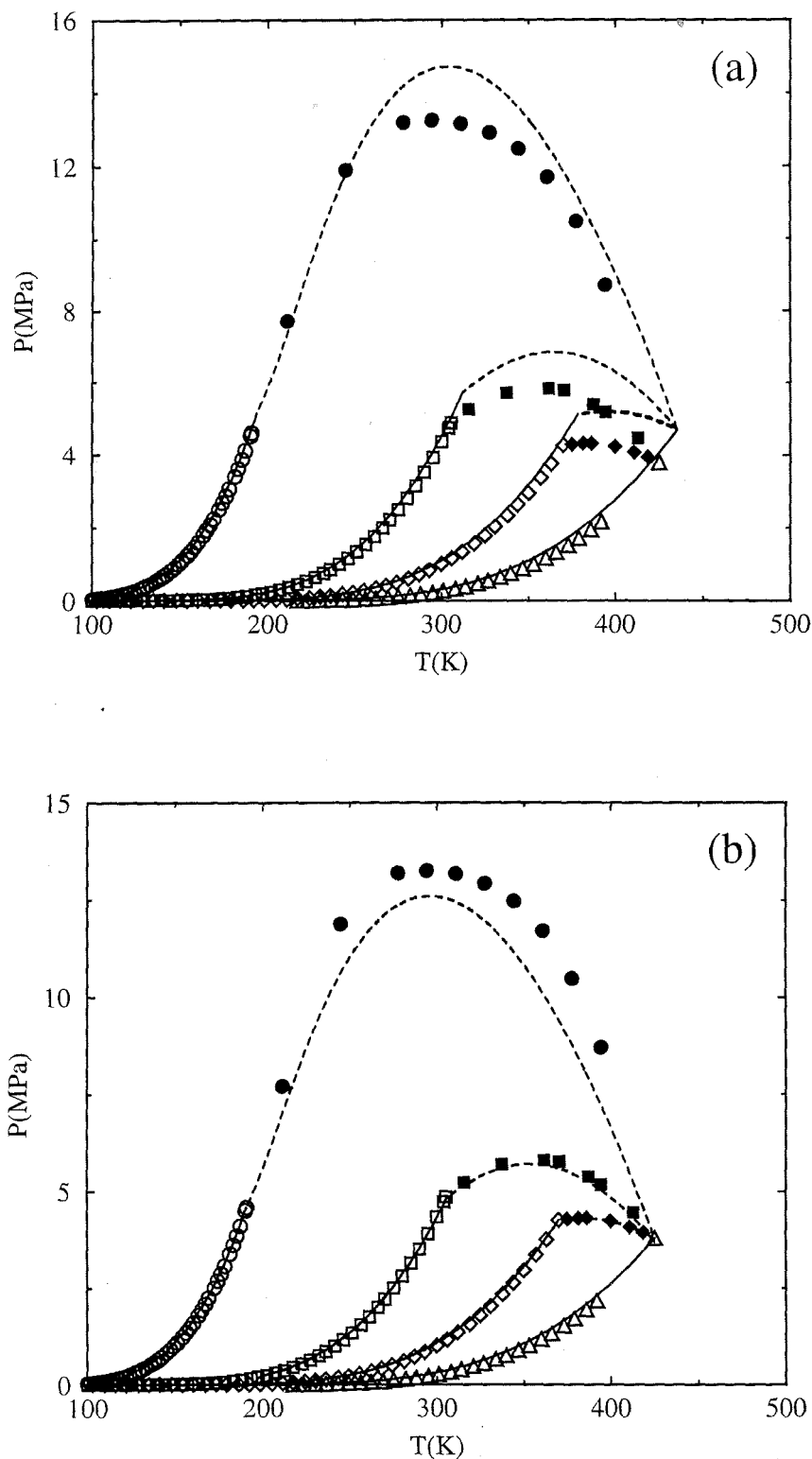


Figura 5.40: Diagramas presión/temperatura de mezclas binarias de la serie n-butano + n-alcano. Las curvas continuas son las presiones de vapor de los compuestos puros y las discontinuas las líneas críticas predichas por la *Soft-SAFT* con parámetros optimizados (a) y escalados (b). Los símbolos claros representan los datos experimentales de las presiones de vapor (ver figura 5.31) y los oscuros las líneas críticas.

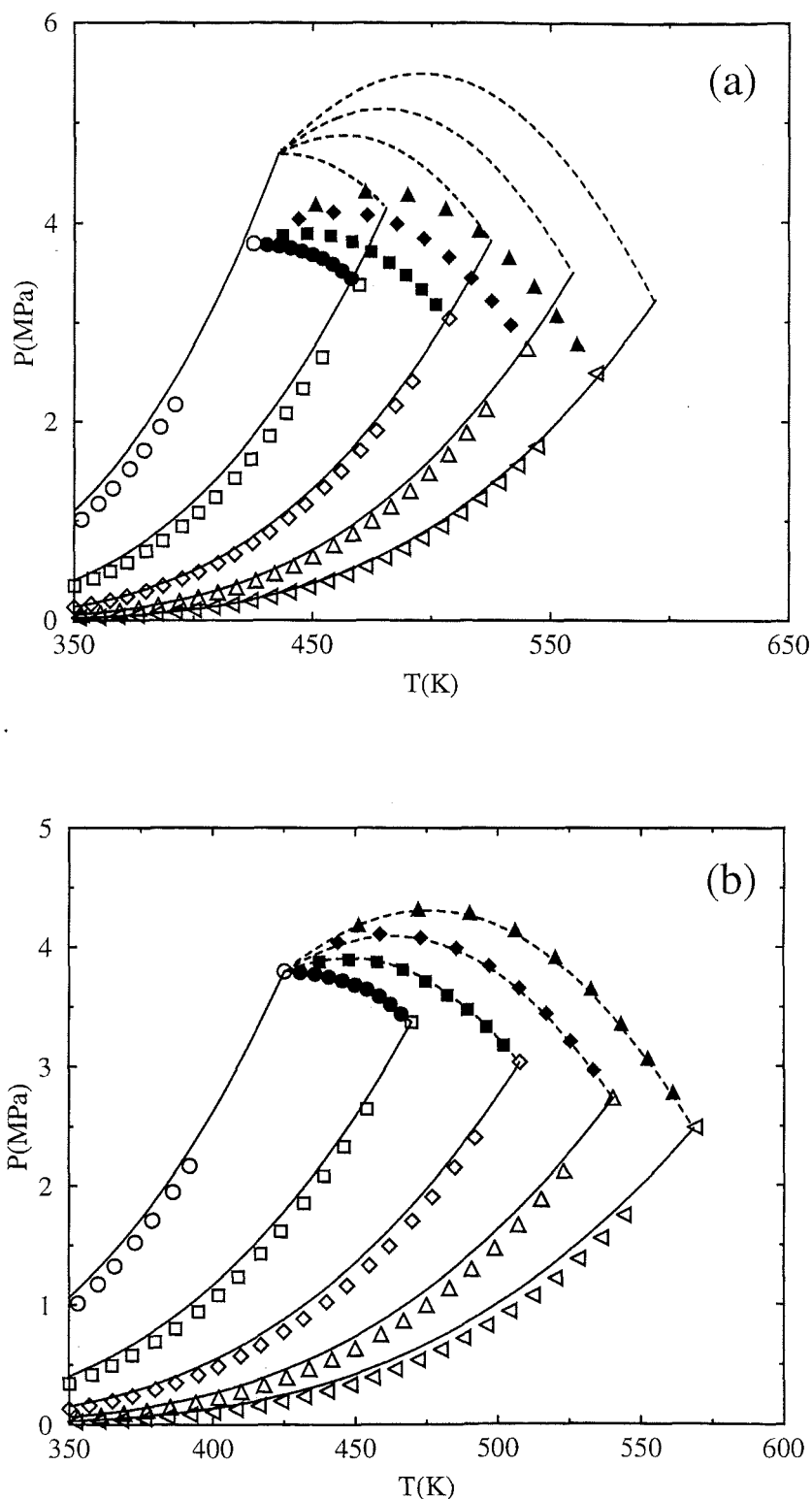


Figura 5.41: Detalle de la región crítica de los diagramas presión/temperatura del resto de mezclas binarias de la serie n -butano + n -alcano. Las curvas continuas son las presiones de vapor de los compuestos puros y las discontinuas las líneas críticas predichas por la *Soft-SAFT* con parámetros optimizados (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).

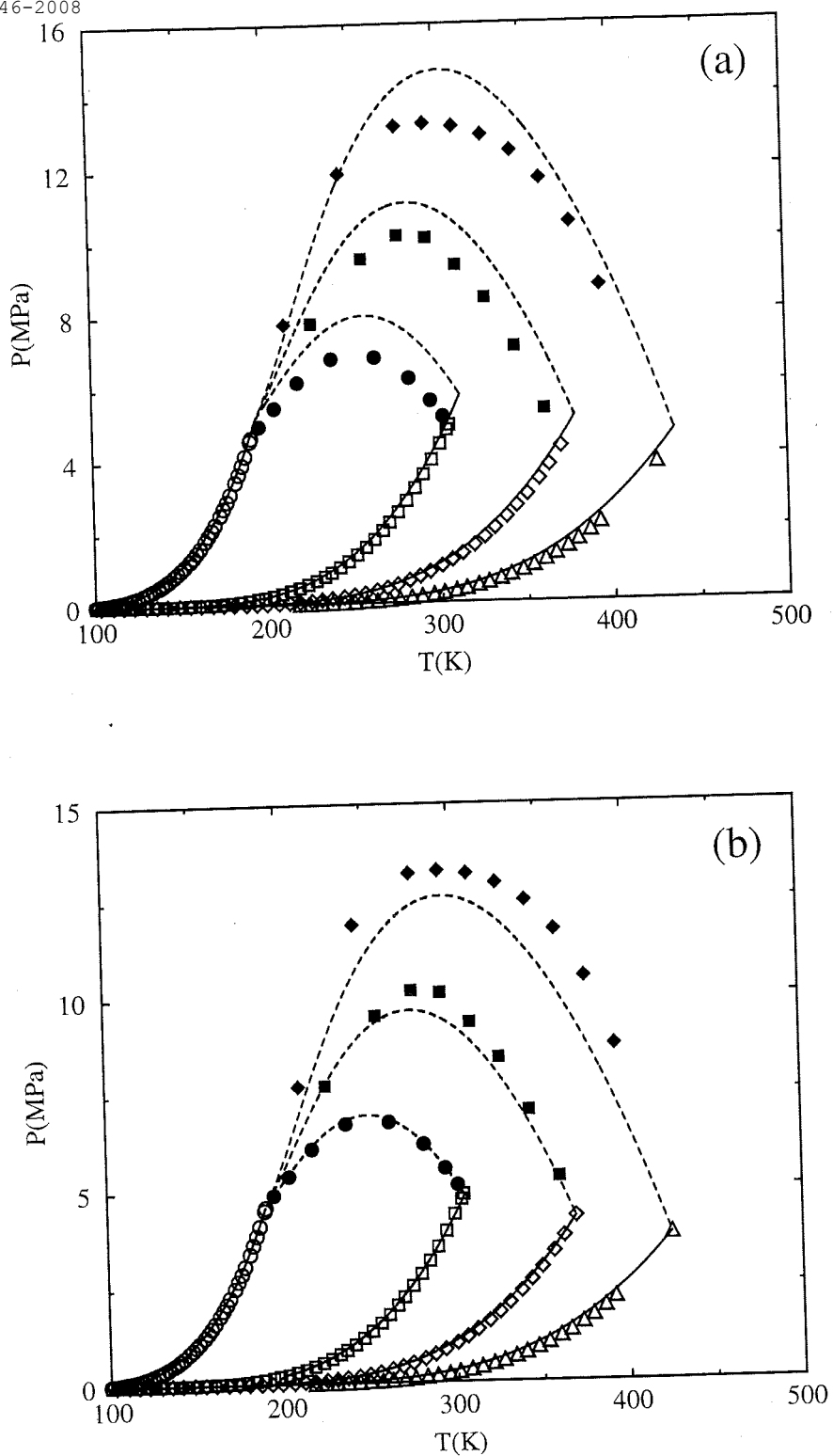


Figura 5.42: Diagramas presión/temperatura de las tres primeras mezclas de la serie metano + n-alcano (etano, propano y n-butano). Las líneas son las predicciones de la teoría y los símbolos los datos experimentales para las presiones de vapor (continuas, claros) y líneas críticas (discontinuas, oscuros) con parámetros optimizados (a) y escalados (b) respectivamente.

de los componentes puros. Como en las mezclas anteriores el comportamiento de fases de todos los sistemas estudiados corresponde al tipo I. El acuerdo entre ambos resultados es únicamente cualitativo en este caso reproduciendo de forma muy precisa la forma de las curvas críticas. También se han obtenido éstas utilizando los parámetros escalados como se aprecia en la figura 5.33(b). El acuerdo entre predicciones teóricas y datos experimentales es excelente en todas las mezclas y en todo el rango de temperaturas en el que se extienden los puntos críticos.

Serie metano + n-alcano

Se han estudiado las mezclas metano + etano, metano + propano y metano + n-butano utilizando los dos conjuntos de parámetros moleculares disponibles (optimizados y escalados). La figura 5.34(a) muestra los resultados obtenidos usando el juego de parámetros optimizados (tabla 5.9). Las líneas continuas son las presiones de vapor de los cuatro primeros miembros de la serie de los n-alcenos, las curvas discontinuas representan las predicciones de la *Soft-SAFT* de las tres líneas críticas y los símbolos los resultados experimentales [186, 207]. Como se puede observar en la figura, las predicciones de la SAFT sobreestiman los puntos críticos experimentales de todas las mezclas, debido fundamentalmente a que los parámetros moleculares no describen correctamente las propiedades críticas (T_C y P_C) de los componentes puros. No obstante la forma de las curvas críticas experimentales son predichas cualitativamente por la teoría.

Un mejor acuerdo del comportamiento crítico de la serie metano + n-alceno se obtiene al utilizar los valores escalados de los parámetros en lugar de los optimizados (tabla 5.9). La figura 5.34(b) muestra los resultados al usar la ecuación de estado con el conjunto de la tabla 5.14 y su comparación con los experimentos. Las curvas continuas son las presiones de vapor, las discontinuas representan los puntos críticos de las mezclas y los símbolos son los mismos datos experimentales de la figura 5.34(a). El acuerdo entre la teoría y los experimentos es excelente en todo el rango de condiciones estudiadas. En el caso de la mezcla metano + n-butano existen discrepancias debido probablemente al comportamiento anómalo del metano, como se ha discutido previamente. En todas las mezclas se ha encontrado un diagrama de fases tipo I de acuerdo con la clasificación de Scott y Konynenburg.

El resto de la serie (metano + n-alceno) se ha estudiado separadamente en la siguiente sección donde se estudia, además del comportamiento crítico de estos sistemas, la existencia de zonas de miscibilidad parcial (equilibrio líquido-líquido) en el diagrama de fases.

5.4.2 Miscibilidad parcial en mezclas binarias metano + n-alceno

Se han estudiado los diagramas de fases de las mezclas binarias metano + n-pentano y metano + n-hexano siguiendo el procedimiento utilizado anteriormente para comprobar si la *Soft-SAFT* es capaz de predecir la existencia de miscibilidad parcial en estos sistemas. Únicamente se ha utilizado el conjunto de parámetros escalados ya que proporcionan una buena descripción del comportamiento crítico de estos sistemas.

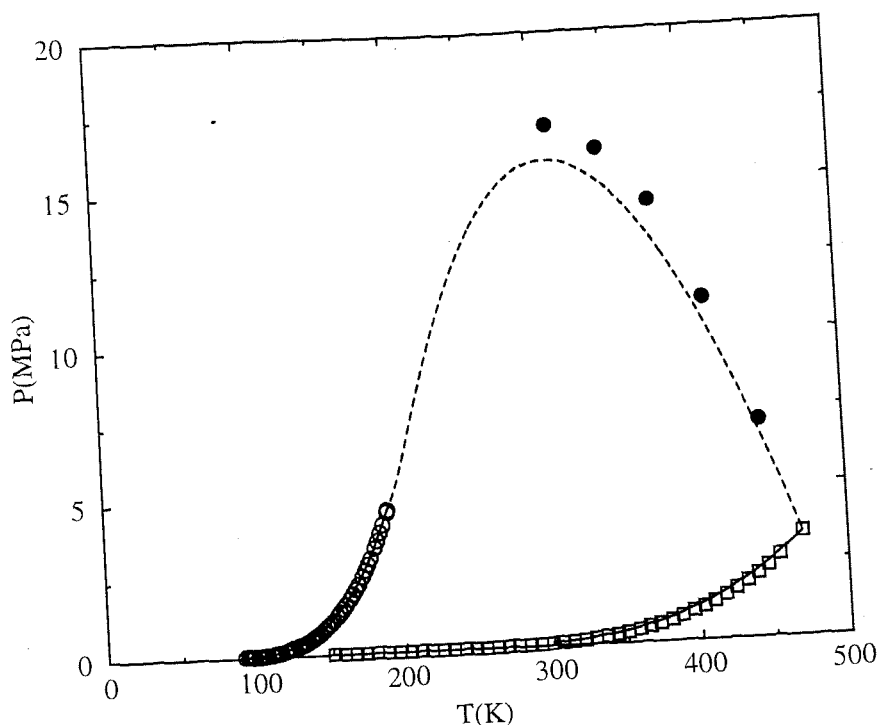


Figura 5.43: Proyección presión/temperatura del diagrama de fases de la mezcla binaria metano + n-pentano. Los símbolos y las líneas tienen el mismo significado que en figuras anteriores. Únicamente se han utilizado los parámetros escalados con la SAFT.

En la figura 5.35 se presenta la proyección presión/temperatura de la mezcla binaria metano(1) + n-pentano(2). Las líneas continuas son las presión de vapor y la discontinua es la línea crítica predicha por la SAFT. Los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura [186, 207]. El acuerdo entre las predicciones y los resultados experimentales es excelente en todo el rango de temperaturas. Las pequeñas diferencias observadas en la figura 5.35 pueden ser debidos al hecho de que la mezcla contiene metano, como se ha explicado en la sección anterior.

Para decidir claramente si esta mezcla presenta inmiscibilidad parcial en las proximidades del punto crítico del componente puro más volátil (metano), se han estudiado en detalle las proyecciones P_x y T_x del diagrama de fases a diferentes condiciones termodinámicas. La figura 5.36(a) muestra las curvas de coexistencia presión/composición a $T=165, 175, 185, 190, 195$ y 205 K . Estas temperaturas se encuentran muy próximas a la temperatura crítica del metano puro ($T_{C,1} = 190.555\text{ K}$) [186]. Las líneas de coexistencia, que representan el equilibrio líquido-vapor del sistema, muestran claramente que la mezcla metano(1) + n-pentano (2) no exhibe inmiscibilidad líquido-líquido, tal y como indican los resultados experimentales. También se ha obtenido el diagrama T_x en un amplio rango de presiones, desde los 5.5 MPa (ligeramente por encima de la presión crítica del metano puro) hasta los 15 MPa (en las proximidades de la presión crítica máxima de la mezcla). En la figura 5.36(b) se observa el diagrama temperatura/composición para las tres presiones consideradas. Los resultados de la *Soft*-SAFT del equilibrio líquido-vapor, representado mediante

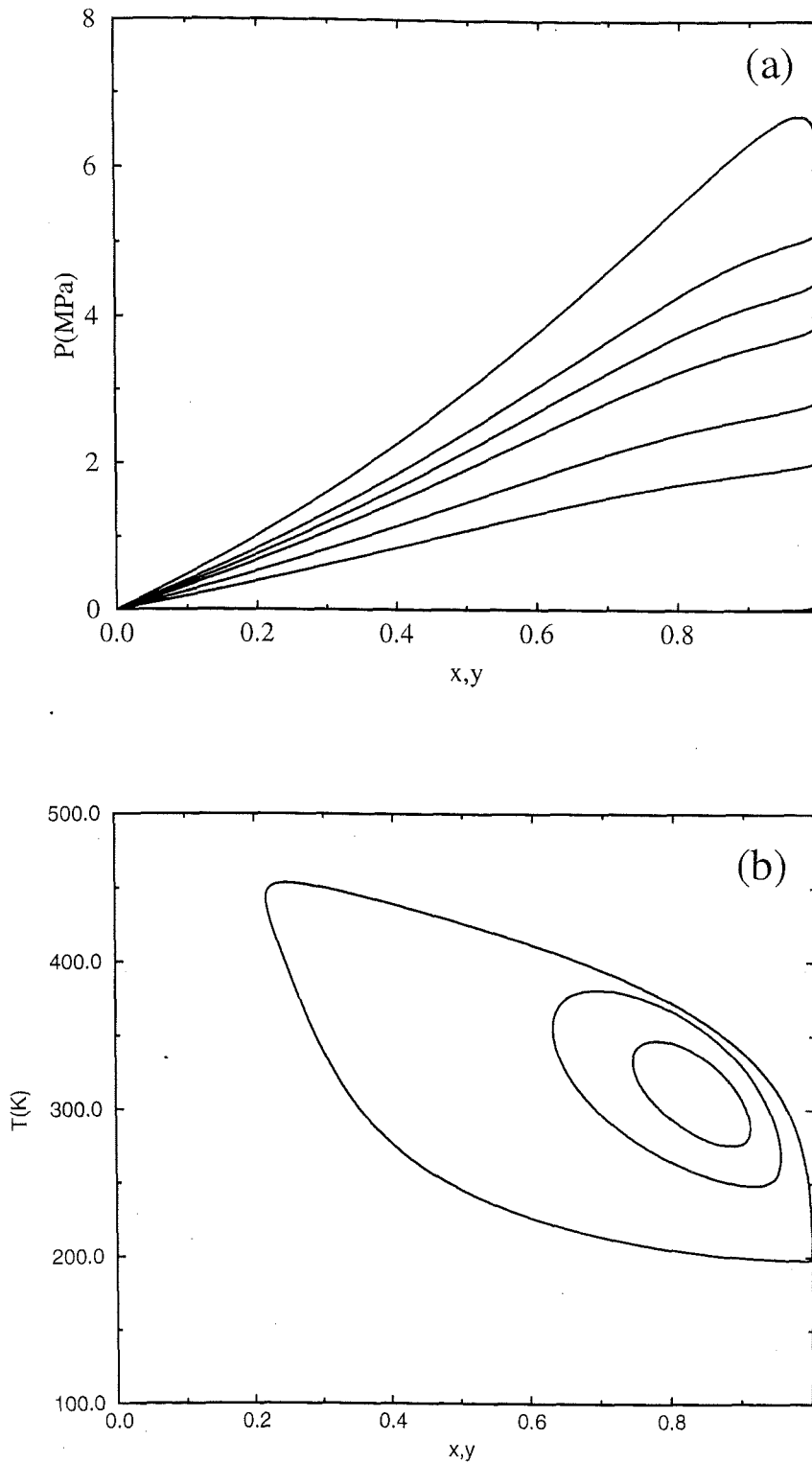


Figura 5.44: Diagramas presión/composición y temperatura/composición de la mezcla metano(1) + pentano(2). Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* (de abajo a arriba en las dos figuras) a diferentes temperaturas (a) $T=165, 175, 185, 190, 195$ y 205K , y presiones (b) $P=5.5, 13$ y 15MPa .

curvas, predicen correctamente el comportamiento tipo I del sistema. A presiones elevadas ($P=13$ y 15MPa), el sistema exhibe dos puntos críticos asociados a la línea crítica líquido-vapor del sistema (figura 5.36(b)).

También se ha obtenido el diagrama de fases de la siguiente mezcla de la familia, metano(1) + n-hexano(2). La figura 5.37(a) presenta la proyección presión/temperatura del sistema. Las líneas continuas son las presiones de vapor del metano y el n-hexano y las discontinuas los puntos críticos de la mezcla predichos por la *Soft-SAFT*. Los resultados experimentales [186, 207] se han representado mediante distintos símbolos (ver leyenda 5.37). Se ha ampliado la región próxima al punto crítico del metano puro en la figura 5.37(b). La línea de puntos y rayas corresponde a la región líquido-líquido-gas del sistema. Como se observa, el sistema metano(1) + n-hexano (2) presenta miscibilidad parcial líquido-líquido, es decir, el sistema exhibe comportamiento de fases tipo IV según la clasificación de Scott y Konyenbourg [72–74]. La línea líquido-líquido-gas está limitada por la presencia de dos puntos críticos finales, uno superior (UCEP) y otro inferior (LCEP). Las posiciones de estos dos puntos se han calculado utilizando la *Soft-SAFT*: $T_{UCEP}=193.45\text{K}$, $P_{UCEP}=4.952\text{MPa}$, $x_{UCEP}=0.998$, $T_{LCEP}=189.35\text{K}$, $P_{LCEP}=4.335\text{MPa}$ y $x_{LCEP}=0.948$. Estos resultados están en excelente acuerdo con los datos experimentales disponibles en la literatura [72, 205, 206], salvo en el caso de P_{LCEP} , donde las desviaciones entre ambos resultados son mayores ($T_{UCEP}=195.91\text{K}$, $P_{UCEP}=5.206\text{MPa}$, $x_{UCEP}=0.9976$, $T_{UCEP}=182.46\text{K}$, $P_{UCEP}=3.415\text{MPa}$ y $x_{UCEP}=0.9286$). Es importante matizar que estos resultados representan puras predicciones de la SAFT a partir de los parámetros moleculares de los componentes puros. En el caso de la línea crítica líquido-vapor del sistema, el acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados experimentales también es excelente. Las desviaciones observadas en este caso pueden ser debidas a que los datos corresponden a experimentos tomados de diferentes autores [207].

Para completar el estudio llevado a cabo se han obtenido los diagramas presión/composición y temperatura/composición a dos condiciones termodinámicas. La figura 5.38(a) muestra la proyección Px del sistema a $T=192\text{K}$. Esta temperatura se encuentra entre las temperaturas de los puntos críticos finales superior e inferior de la mezcla, por lo que se puede observar claramente la región de inmiscibilidad líquida (figura 5.38(a)). Las diferentes líneas son las coexistencias entre las diferentes fases presentes en el sistema. Por debajo de la línea líquido-líquido-gas (L_1+L_2+G) se extiende una amplia región de coexistencia líquido-gas (L_1+G). Por encima de la línea de tres fases aparecen dos zonas de coexistencia: una minúscula región $L+G$ y la región de inmiscibilidad de las dos fases líquidas (L_1+L_2). La figura 5.38(b) presenta el diagrama Tx a 4.4MPa de presión. A temperaturas superiores existe una gran zona de equilibrio líquido-gas. Por debajo de la línea de tres fases coexisten el líquido y el gas (únicamente para mezclas extremadamente ricas en metano) y una región donde coexisten los dos líquidos. El mínimo de temperatura de la región L_1+L_2 es la conocida temperatura crítica inferior de mezcla (LCST), por debajo de la cual el sistema presenta una única fase líquida homogénea.

Todos los resultados obtenidos demuestran claramente que la *Soft-SAFT* predice la

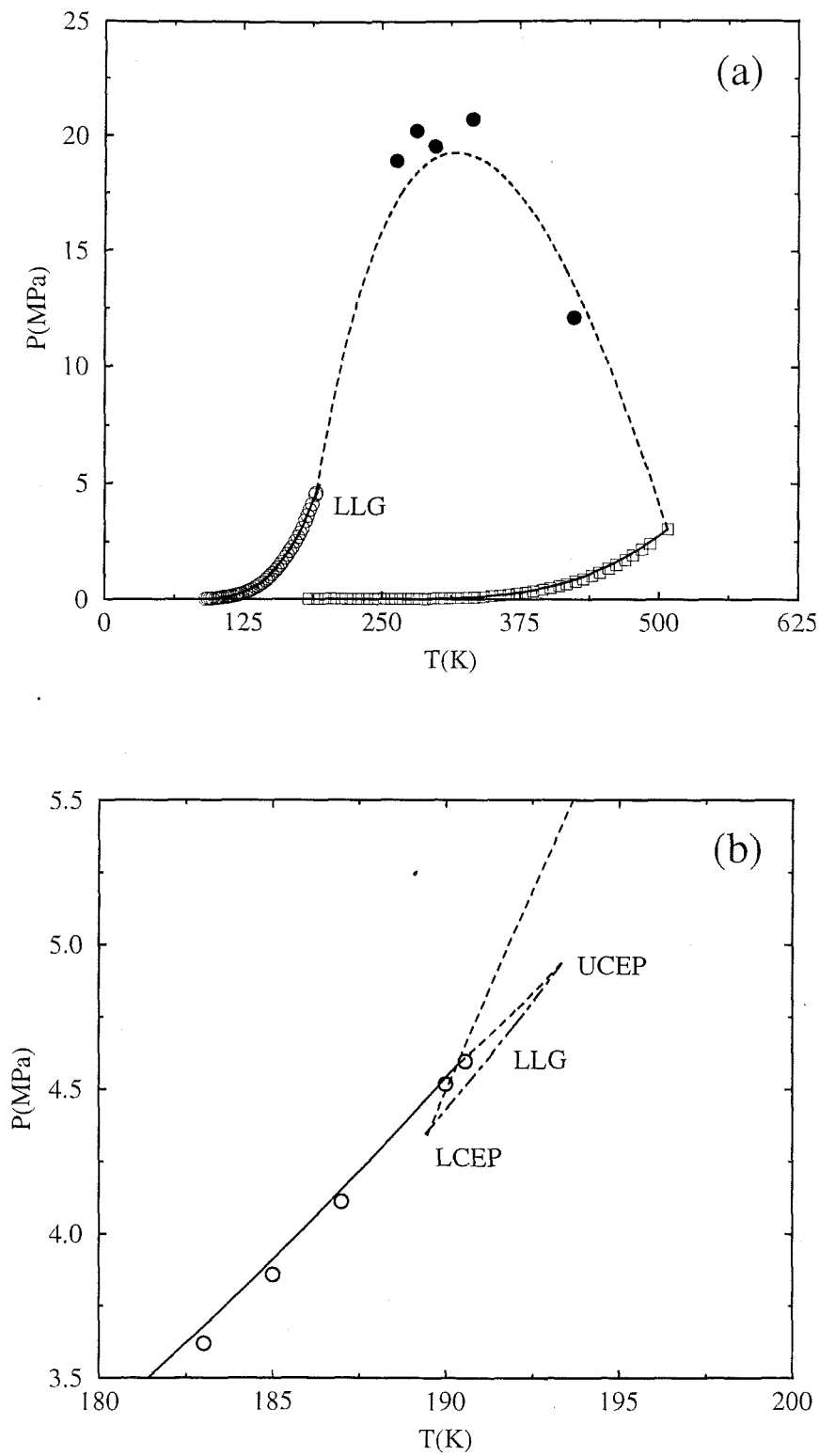


Figura 5.45: Proyección presión/temperatura del diagrama de fases del sistema metano + n-hexano (a) y su ampliación en las proximidades del punto crítico del metano puro (b). Las curvas y símbolos tienen el mismo significado que en figuras anteriores. Las predicciones de la *Soft-SAFT* se obtienen con el uso de parámetros escalados.

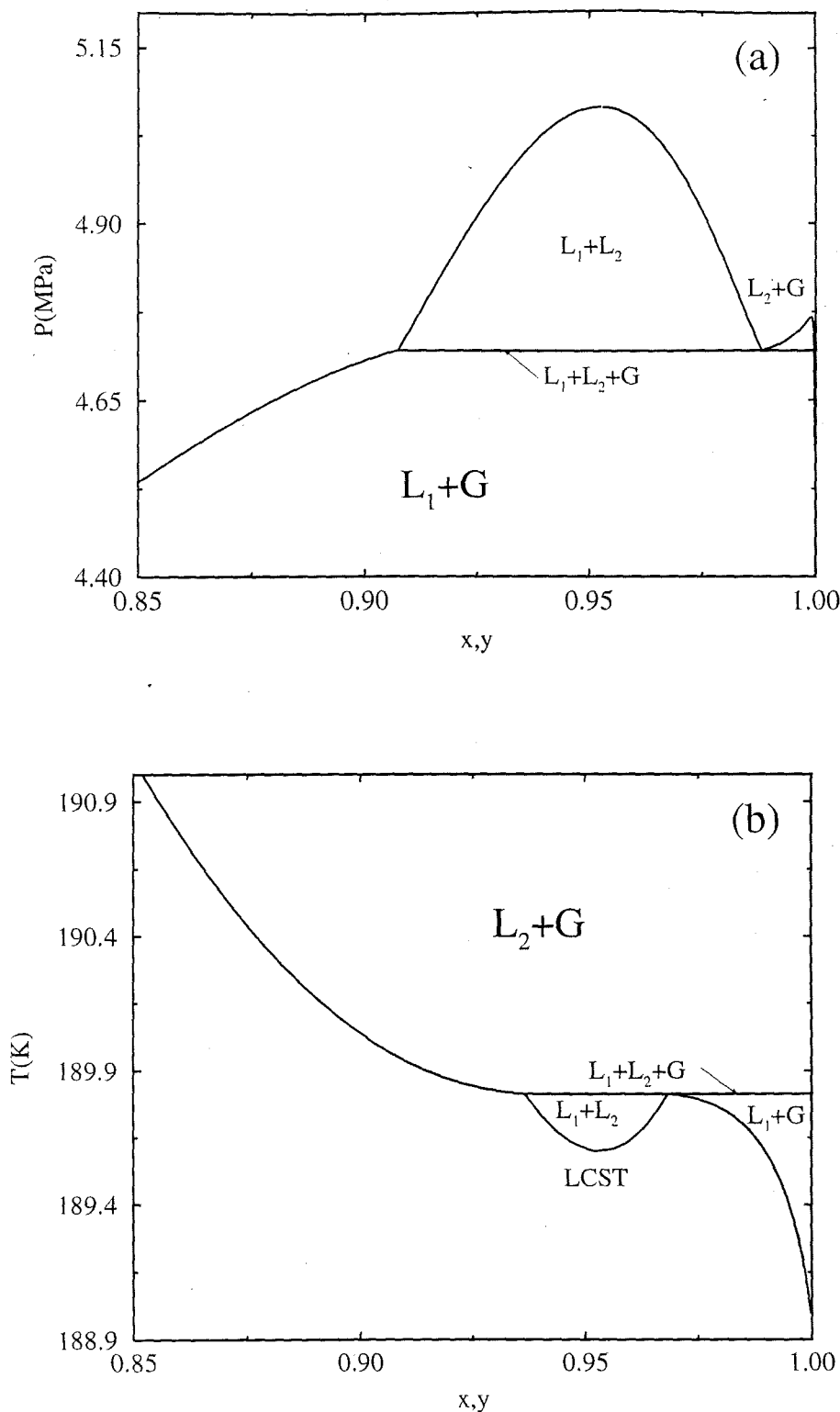


Figura 5.46: Diagramas Px (a) y Tx (b) del sistema metano(1) + n-hexano(2) a $T=192\text{K}$ y $P=4.4\text{MPa}$ respectivamente. Todas las predicciones de *Soft-SAFT* se han obtenido utilizando los parámetros escalados. A estas condiciones el sistema exhibe línea de tres fases L_1+L_2+G e inmiscibilidad L_1+L_2 . En (b) se puede apreciar la temperatura crítica inferior de la mezcla (LCST) a $P=4.4\text{MPa}$.

existencia de temperaturas críticas inferiores de mezclas (LCST) en mezclas binarias de sistemas no polares. La inmiscibilidad líquido-líquido observada en este sistema es consecuencia directa de la diferencia de tamaños y energías de dispersión entre los componentes de la mezcla.

5.5 Determinación de puntos tricríticos en n-alcenos utilizando la aproximación de mezcla cuasibinaria

Un punto crítico ordinario, presente tanto en sistemas puros como en mezclas, es un punto del diagrama de fases en el que dos fases en equilibrio se vuelven idénticas. En cambio, un punto tricrítico es un estado termodinámico en el que tres fases que coexisten colapsan en una única. Si se aplica la regla de las fases se puede demostrar que la presencia de puntos tricríticos no simétricos está limitada a sistemas con tres o más componentes. La posibilidad teórica de la existencia de un punto tricrítico fue propuesta por primera vez por Kohnstamm en 1926 [208]. Este comportamiento se descubrió experimentalmente en los años sesenta en mezclas cuaternarias y ternarias de benceno + etanol + agua + amoníaco [209] y ácido acético + agua + n-butano [210], respectivamente. Este fenómeno presenta un interés doble: desde un punto de vista experimental los estados tricríticos en mezclas ternarias son puntos fijos del diagrama de fases. El conocimiento *a priori* de su posición en el diagrama permite conocer si el sistema, a determinadas condiciones termodinámicas, puede separarse en tres fases o no. Desde un punto de vista teórico los exponentes críticos de los puntos tricríticos son clásicos, en contraposición de lo que ocurre con los puntos críticos ordinarios, que exhiben exponentes no clásicos o universales (universalidad tipo Ising). Dicho de otro modo, la dimensionalidad marginal es tres en lugar de cuatro. Esto permite predecir el comportamiento tricrítico mediante ecuaciones de estado que son analíticas en el punto tricrítico [211].

Existen dos tipos de sistemas de gran interés práctico que pueden presentar comportamiento tricrítico. Scott y sus colaboradores [212–214] han estudiado diferentes mezclas ternarias de alcanos ligeros y pesados. Estos autores han encontrado evidencias experimentales de la existencia de puntos tricríticos en mezclas metano + 2,2-dimetilbutano + 2,3-dimetilbutano y metano + n-pentano + 2,3-dimetilbutano. También han demostrado, aunque no han llevado a cabo experimentos, que el sistema metano + n-pentano + n-hexano debe tener un punto tricrítico. Scott y sus colaboradores han estudiado asimismo una mezcla ternaria de n-alcenos en la que el componente más volátil es etano, en lugar de metano: etano + n-heptadecano + n-octadecano [215–217]. En todos los sistemas estudiados por estos autores se han localizado los correspondientes puntos tricríticos en las proximidades de la región crítica del componente puro más volátil (metano y etano). La mezcla etano + n-heptadecano + n-octadecano es más fácil de estudiar experimentalmente ya que su punto tricrítico se encuentra alrededor de los 40°C, mientras que en el caso de los sistemas que contienen metano se localiza cerca de los -70°C.

El segundo tipo de sistemas en los que se han encontrado puntos tricríticos son las disoluciones bimodales de polímeros, formadas por un disolvente y dos polímeros con diferentes masas moleculares. Es importante destacar los resultados experimentales obtenidos por los diferentes autores en varios sistemas: difeniléter + poliestireno [218], ciclohexano + poliestireno [219, 220] y metilciclohexano + poliestireno [221]. Sundar y Widom [222] han estudiado también disoluciones bimodales de poliestireno en ciclohexano para locali-

zar el punto tricrítico del sistema. Estos autores han demostrado que la condición para la existencia de este comportamiento es que la mínima razón entre las masas moleculares de los polímeros sea de al menos 25. Este resultado es mucho mayor que el valor 10 obtenido en el trabajo de Tompa [223] utilizando la teoría de campo medio de Flory-Huggins.

Los puntos tricríticos también se han estudiado desde un punto de vista teórico. Estos estados se pueden obtener al utilizar una teoría termodinámica general basada en una expansión de la energía libre del sistema en términos de un parámetro de orden, tipo teoría de Landau para las transiciones de fases continuas [224]. Este procedimiento proporciona una descripción cualitativa, fenomenológica de estos puntos en mezclas ternarias y cuaternarias. Scott [225] ha extendido este tratamiento clásico añadiendo términos de órdenes superiores en la expansión en serie de Griffiths. Estrictamente hablando, estas teorías son únicamente válidas para mezclas binarias en las que se puede variar un parámetro de interacción de forma continua, aunque Scott ha demostrado posteriormente que es igualmente válido para mezclas ternarias.

Broseta y Leibler [226] han estudiado las propiedades críticas de disoluciones bimodales de polímeros utilizando la teoría de campo medio de Flory-Huggins. Estos autores han encontrado diferentes tipos de comportamiento dependiendo de la concentración relativa y de la masa molecular relativa de las dos especies de polímeros ($r = N_2/N_1$). En concreto, han demostrado que dependiendo del valor de r es posible encontrar un comportamiento crítico de Ising o renormalizado. En un estudio posterior, Broseta [227] ha analizado el tamaño de las regiones de tres fases en el sistema dependiendo del valor de r . Sin embargo, la comparación directa con resultados experimentales pone de manifiesto las diferencias debidas a las aproximaciones inherentes a la teoría de Flory-Huggins. Szleifer y Brinke [228] también han estudiado el comportamiento tricrítico de este tipo de sistemas en función de r . Estos autores han utilizado la teoría de campo medio de cadena única (SCMF, del inglés, Single Chain Mean Field [229]), obteniendo un valor tricrítico r superior a 40, mucho más alto que el valor experimental de 25 para el sistema ciclohexano + poliestireno.

Como se ha mencionado anteriormente, la regla de las fases prohíbe la existencia de puntos tricríticos en mezclas binarias que no presenten una simetría especial. La existencia de puntos tricríticos está asociada a la presencia de una región de tres fases, líquido-líquido-gas (LLG) o líquido-líquido-líquido (LLL), limitada por dos puntos críticos finales, un punto crítico final superior (UCEP) y un punto crítico final inferior (LCEP)⁴. El punto tricrítico del sistema aparece cuando las tres fases que coexisten copalsan en una única. Esto implica que los dos meniscos que separan las tres fases desaparecen simultáneamente. Debido a la dificultad de encontrar este punto fijo inmerso en un espacio termodinámico tetradimensional, se hace necesario buscar un procedimiento sistemático para determinar sus coordenadas. De hecho, es posible seleccionar de forma sistemática que mezclas ternarias exhiben un punto tricrítico si se conoce detalladamente el comportamiento termodinámico

⁴Los puntos críticos finales se definen como puntos donde se encuentran un estado en el que coexisten tres fases y un punto crítico. Dicho de otro modo, en un punto crítico final uno de los dos meniscos que separan las tres fases desaparece.

de las mezclas binarias que las forman. La aproximación cuasibinaria permite determinar la posición de este estado termodinámico. Supóngase una mezcla ternaria en la que dos de sus componentes son similares (componentes 2 y 3; el componente 1 es el disolvente de la mezcla). En esencia lo que se busca es una región de transición en el diagrama de fases de miscibilidad completa en la mezcla 1-2 (es decir, ausencia de una región de coexistencia de tres fases en las proximidades del punto crítico del componente 1) a miscibilidad parcial en la mezcla 1-3 (presencia de la línea LLG). Dicho de otro modo, la mezcla 1-2 exhibe comportamiento tipo I en la clasificación de Scott y Konynenburg y la mezcla 1-3 tipo V⁵. Es precisamente la frontera entre estos dos tipos de comportamientos donde se localiza un punto tricrítico.

Es altamente improbable que una mezcla binaria cualquiera presente un comportamiento en el límite entre los tipos I y IV. Se ha demostrado que algunas mezclas ternarias de alcanos se pueden representar, utilizando la aproximación cuasibinaria, mediante sistemas binarios en los que el soluto, compuesto por dos componentes similares (compuestos 2 y 3), se considera una única sustancia que tiene propiedades termodinámicas intermedias y que se encuentra inmersa en un disolvente (componente 1). Estas propiedades se pueden variar de forma continua al modificar algún parámetro, como la fracción molar de los solutos, aunque son posibles otras elecciones. De este modo, variando el parámetro, se puede pasar de una mezcla 1-2, completamente miscible (tipo I), a otra 1-3 que exhibe miscibilidad parcial (tipo V).

Este procedimiento se ha aplicado con éxito en el laboratorio a mezclas ternarias de alcanos similares disueltos en metano: metano(1) + 2,2-dimetilbutano(2) + 2,3-dimetilbutano(3) y metano(1) + 2,2-dimetilbutano(2) + n-hexano(3) [212–214]. Estos autores han considerado la mezcla binaria formada por los dos alcanos más pesados como un único componente con propiedades intermedias promedio y han encontrado comportamiento tricrítico al variar la composición relativa de 2,2-dimetilbutano en la mezcla.

Se ha utilizado la *Soft-SAFT* para estudiar puntos tricríticos en mezclas de cadenas de diferentes longitudes utilizando un procedimiento análogo al anteriormente descrito. En primer lugar se ha aplicado la ecuación a un sistema binario modelo segmento + cadena Lennard-Jones variando la longitud del componente 2. El segundo caso estudiado ha sido una mezcla binaria de metano con un pseudoalcano cuyos parámetros moleculares se han variado de forma continua entre los correspondientes al n-hexano y n-pentano. Se han determinado los puntos tricríticos de estos sistemas localizando el estado en el que las líneas de los puntos críticos finales confluyen.

⁵También es posible un cambio de comportamiento de fases desde el tipo II al tipo IV. La única diferencia existente entre estas dos clases y las anteriores es que exhiben una línea LLG a bajas temperaturas.

5.5.1 Determinación del punto tricrítico de una mezcla binaria de cadenas Lennard-Jones

Se han estudiado mezclas binarias modelo de esferas Lennard-Jones (componente 1) con cadenas Lennard-Jones (componente 2) de diferente longitud. Los parámetros moleculares de todos los sistemas considerados son iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ y $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$), de modo que lo único que diferencia a los componentes son las longitudes de cadena.

Para encontrar comportamiento tricrítico, tanto en mezclas binarias con simetría especial como en sistemas ternarios, es imprescindible localizar, como paso previo, una mezcla binaria que presente miscibilidad parcial, esto es, una línea de coexistencia de tres fases LLG en las proximidades del punto crítico del componente más volátil. Se han estudiado varias mezclas binarias, desde $(m_1 = 1) + (m_2 = 2)$ hasta $(m_1 = 1) + (m_2 = 9)$. Todas ellas presentan miscibilidad líquida completa en las proximidades del punto crítico del fluido puro de Lennard-Jones. En cambio, para mezclas con un componente 2 formado por cadenas con un número mayor de segmentos ($m_2 \geq 10$), se observa la existencia de una línea líquido-líquido-gas. Por lo tanto, la mezcla binaria Lennard-Jones formada por un segmento (componente 1) y una cadena con diez segmentos (componente 2) es el primer sistema de la familia en presentar miscibilidad parcial. Es interesante comparar este resultado con el obtenido para el caso de la mezcla metano + n-hexano (estudiado en la sección anterior). En este caso, la miscibilidad limitada aparece cuando la longitud del segundo componente es de 3.3673 aproximadamente. La diferencia entre los dos casos estriba en que para el caso metano + n-hexano, además de distinta longitud de cadena (cuya razón por sí misma no es suficiente para producir inmiscibilidad líquido-líquido), los parámetros moleculares difieren cierta cantidad ($\sigma_{22}/\sigma_{11} = 0.9839$ y $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 1.5863$).

La figura 5.39(a) muestra la proyección del diagrama de fases sobre el plano presión/temperatura de una mezcla representativa que exhibe este tipo de comportamiento. Se trata de un sistema binario de esferas Lennard-Jones con un fluido de cadenas Lennard-Jones formadas por 12 segmentos ($m_2 = 12$). Las líneas continuas representan las presiones de vapor de los dos componentes puros y la línea discontinua es la línea crítica líquido-gas asociada a la mezcla. Debido al tamaño de la región de coexistencia (existe una gran separación entre los valores de los puntos críticos de los componentes puros) no se puede apreciar la región de inmiscibilidad parcial. En la figura 5.39(b) se observa una ampliación del diagrama PT en las proximidades del punto crítico del sistema de esferas Lennard-Jones puras. La línea continua representa el final de la curva de presión de vapor del componente 1, las discontinuas son las dos líneas críticas líquido-gas que exhibe el sistema y la línea discontinua a grandes trazos representa la coexistencia de tres fases líquido-líquido-gas. Esta región se encuentra limitada por dos puntos críticos finales, uno superior (UCEP) y otro inferior (LCEP), que son precisamente los estados donde terminan los puntos críticos de la mezcla. Tal y como se aprecia en la figura, la coexistencia LLG se extiende únicamente en una pequeña región del espacio termodinámico de la mezcla.

Además del sistema binario $(m_1 = 1) + (m_2 = 12)$, se han estudiado otras mezclas

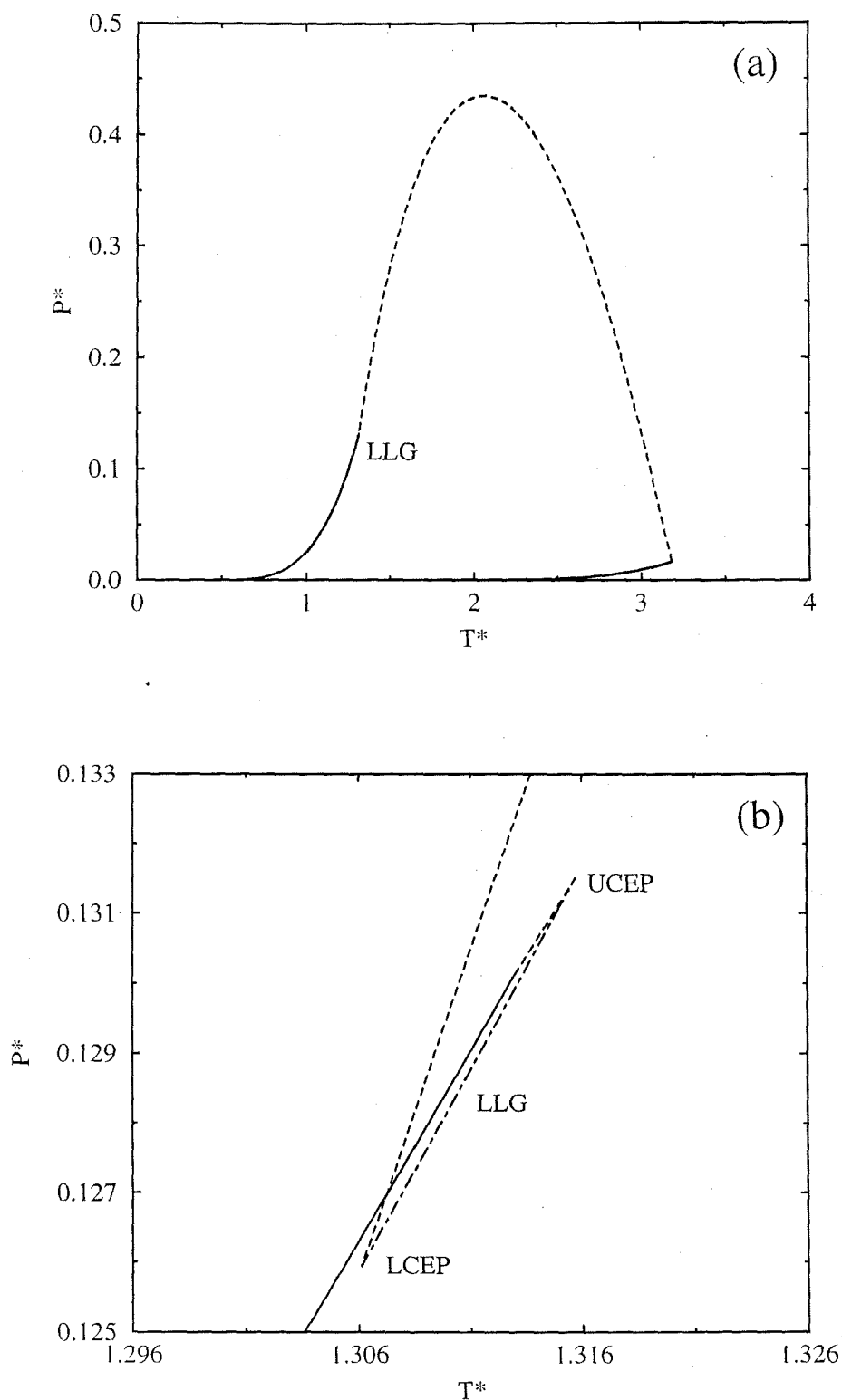


Figura 5.47: (a) Diagrama presión/temperatura de la mezcla segmento + cadena Lennard-Jones (12 segmentos). Las curvas continuas son las presiones de vapor de los componentes puros, las discontinuas las líneas críticas de la mezcla y la curva con puntos y rayas representa la región de tres fases líquido-líquido-gas. (b) Ampliación de la región próxima al punto crítico de componente más volátil.

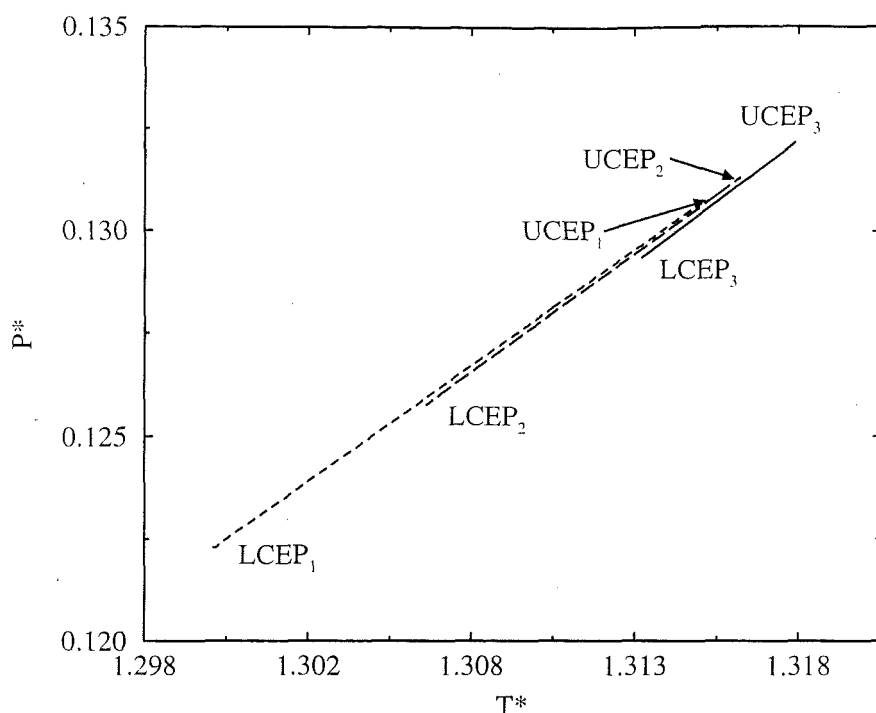


Figura 5.48: Proyección presión/temperatura de las regiones de tres fases líquido-líquido-gas de tres mezclas segmento + cadena LJ, con longitud m_2 . El subíndice en los puntos críticos finales (UCEP y LCEP) indica el sistema: 1, $m_2=12$ (discontinua), 2, $m_2=11$ (discontinua y trazos grandes) y 3, $m_2=10$ (continua).

binarias que exhiben comportamiento análogo. La figura 5.40 muestra los resultados obtenidos al aplicar la *Soft-SAFT* a tres mezclas binarias de la serie. Puesto que el interés del estudio se centra en la región de inmiscibilidad parcial, se ha representado de forma ampliada únicamente la zona del diagrama presión/temperatura donde se extienden las líneas de tres fases de las mezclas consideradas. La línea discontinua representa la línea LLG de la mezcla ($m_1 = 1$) + ($m_2 = 12$), la discontinua con trazos grandes la de ($m_1 = 1$) + ($m_2 = 11$) y la continua es la región de tres fases de la mezcla ($m_1 = 1$) + ($m_2 = 10$). Las tres líneas LLG representadas están limitadas por sus respectivos puntos críticos finales (superiores e inferiores). El efecto observado al disminuir la longitud de cadena del segundo componente de la mezcla es el esperado: se produce una disminución de la inmiscibilidad entre los segmentos y las cadenas. Este fenómeno se manifiesta en el diagrama de fases a través de la posición de los puntos críticos finales. En todos los casos se observa un desplazamiento de todos estos estados hacia presiones y temperaturas reducidas más elevadas. Además de esto, el aumento de miscibilidad en el sistema se hace patente en la continua disminución de la región de coexistencia de tres fases.

Para completar el estudio de la serie de mezclas esfera + cadena Lennard-Jones se ha obtenido el comportamiento de más de diez sistemas binarios y se han localizado sus respectivos puntos críticos finales (superiores e inferiores). Los resultados se presentan en la figura 5.41(a), donde se aprecian las temperaturas críticas finales superiores e inferiores

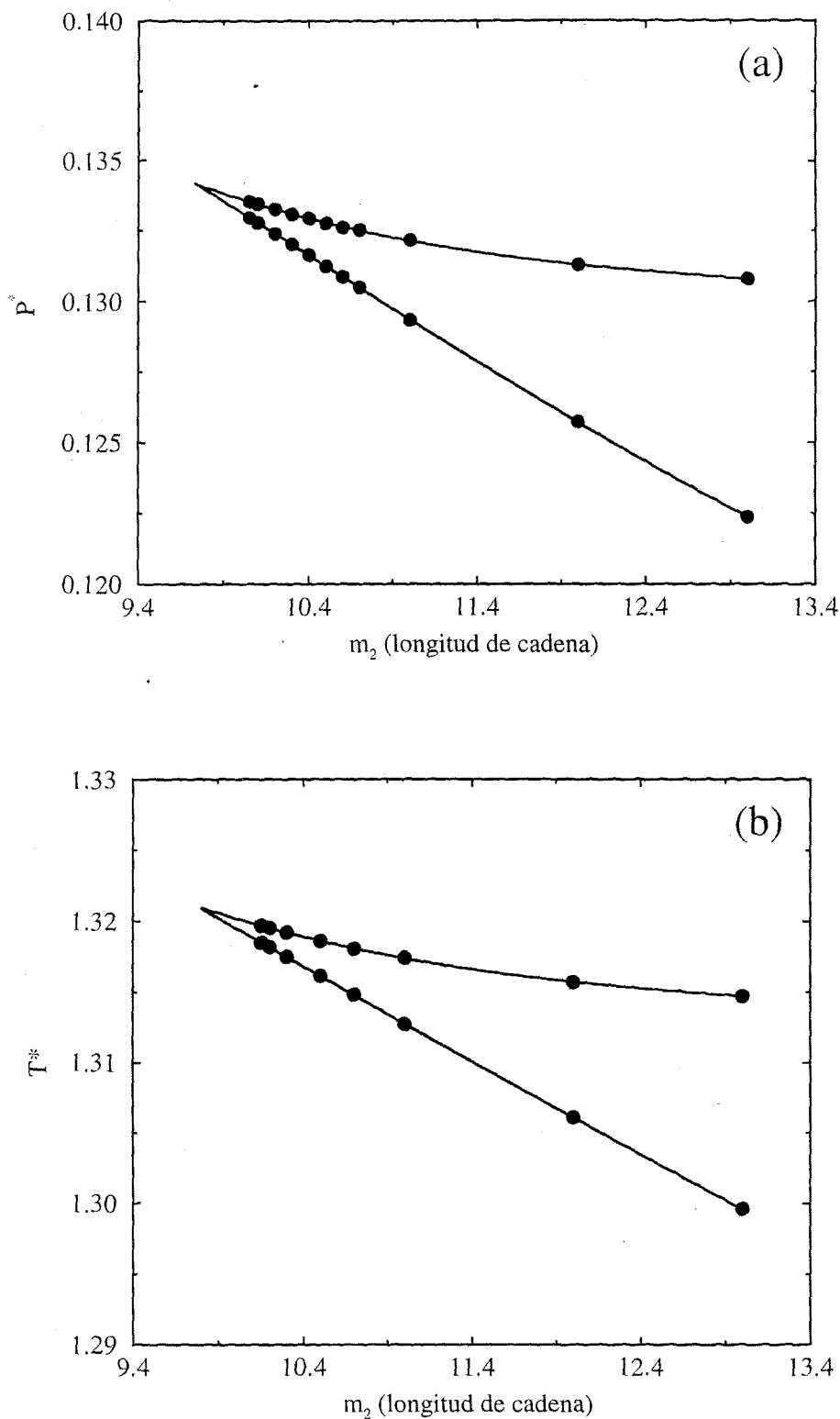


Figura 5.49: Coordenadas de los puntos críticos finales superiores e inferiores de mezclas segmento + cadena Lennard-Jones como función de la longitud de cadena m_2 del segundo componente. Los símbolos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son guías para los ojos. (a) Presión/longitud de cadena y (b) temperatura/longitud de cadena.

en función de la longitud de cadena del componente 2 (m_2). También se ha representado un diagrama similar correspondiente a las presiones críticas finales (figura 5.41(b)). Se observa en las figuras como al aumentar m_2 , la región líquido-líquido-gas del sistema se hace mayor. Por el contrario, al disminuir m_2 se produce un aumento de la miscibilidad por lo que la región LLG se hace más pequeña hasta el punto donde convergen las temperaturas y presiones críticas finales, el punto tricrítico de la mezcla binaria. En realidad este punto únicamente existe para una mezcla segmento + cadena, en la que el segundo componente tiene una longitud entre 9.4 y 9.6 (ver figuras 5.41(a) y 5.41(b)). También se puede determinar con cierta precisión a que condiciones termodinámicas tiene lugar el fenómeno tricrítico: $T^*=1.32$ y $P^*=0.134$.

Una vez localizado de forma aproximada la posición del punto tricrítico, es posible estudiar como varían las magnitudes termodinámicas de interés (presión, temperatura, composición, etc.) en las proximidades de éste. Los exponentes de un punto crítico representan las potencias de la distancia al punto crítico e indican como las magnitudes termodinámicas se aproximan a este estado. Todas las ecuaciones de estado analíticas predicen los mismos exponentes críticos, pero éstos no están en acuerdo con los resultados experimentales. Esto se debe a que los exponentes críticos no son clásicos sino universales (comportamiento tipo Ising), por lo que las ecuaciones de estado clásicas predicen este comportamiento de forma incorrecta. En cambio los exponentes de los puntos tricríticos son correctamente descritos por las ecuaciones clásicas. Widom y Sundar [211] han demostrado que este fenómeno está relacionado con la dimensionalidad marginal del tipo de criticalidad: los exponentes críticos ordinarios son clásicos en el espacio de cuatro dimensiones, mientras que los exponentes tricríticos lo son en el espacio tridimensional ordinario⁶.

Se ha demostrado que en las proximidades de un punto tricrítico las magnitudes termodinámicas se comportan mediante las siguientes leyes de escala:

$$\Delta P = P_{UCEP} - P_{LCEP} \approx m_2^{3/2} \quad (5.6)$$

$$\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP} \approx m_2^{3/2} \quad (5.7)$$

$$\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP} \approx m_2^{1/2} \quad (5.8)$$

Se han obtenido las coordenadas de varios puntos críticos finales superiores e inferiores, para diferentes valores de la longitud de cadena del segundo componente (m_2), en las proximidades del punto tricrítico del sistema (tabla 5.15). A partir de estos datos se ha representado $(\Delta P)^{2/3}$, $(\Delta T)^{2/3}$ y $(\Delta x)^2$ frente a la longitud de cadena del segundo componente, tal y como se muestra en las figuras 5.42(a), 5.42(b) y 5.42(c), respectivamente. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas representan las regresiones lineales

⁶Estrictamente hablando, los exponentes de los puntos tricríticos son clásicos salvo correcciones logarítmicas.

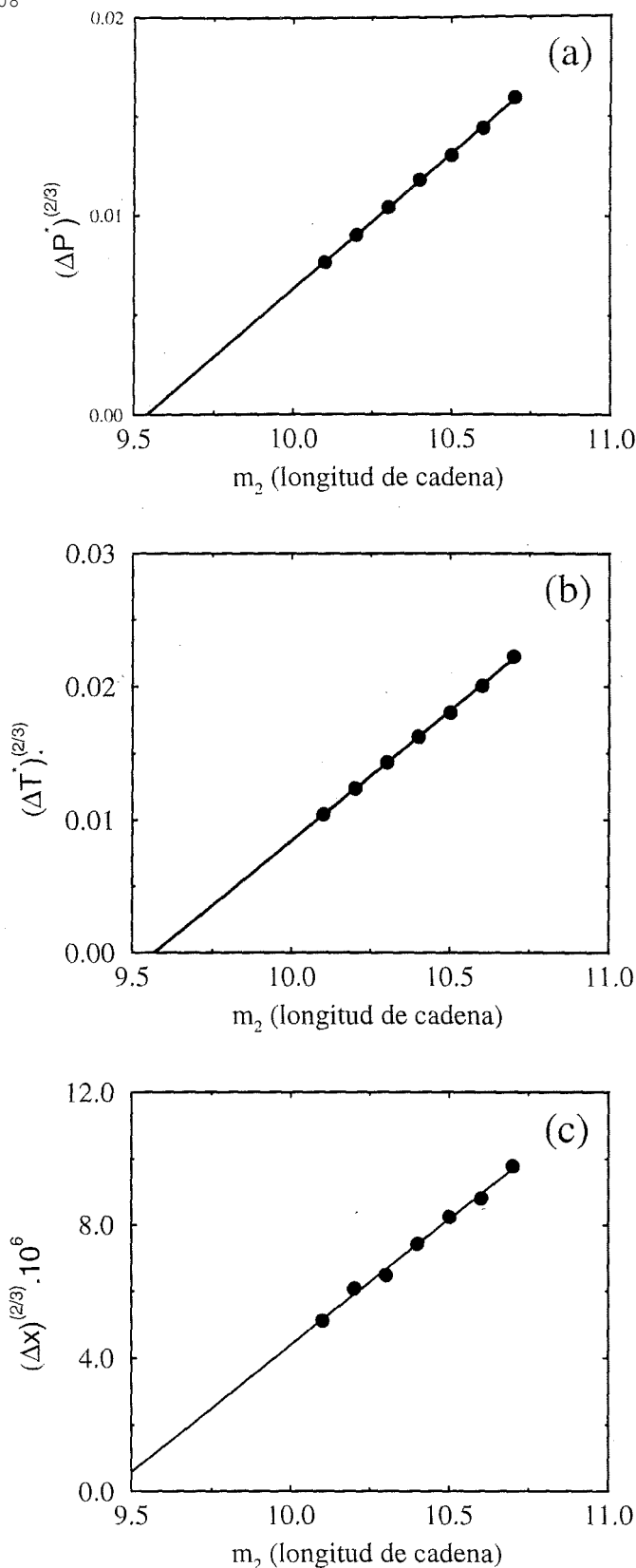


Figura 5.50: Diferencia de las (a) presiones, $\Delta P = P_{UCEP} - P_{LCEP}$, (b) temperaturas, $\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP}$, y (c) composiciones, $\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP}$, críticas superiores e inferiores en función de la longitud de cadena del segundo componente. Los círculos son las 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.

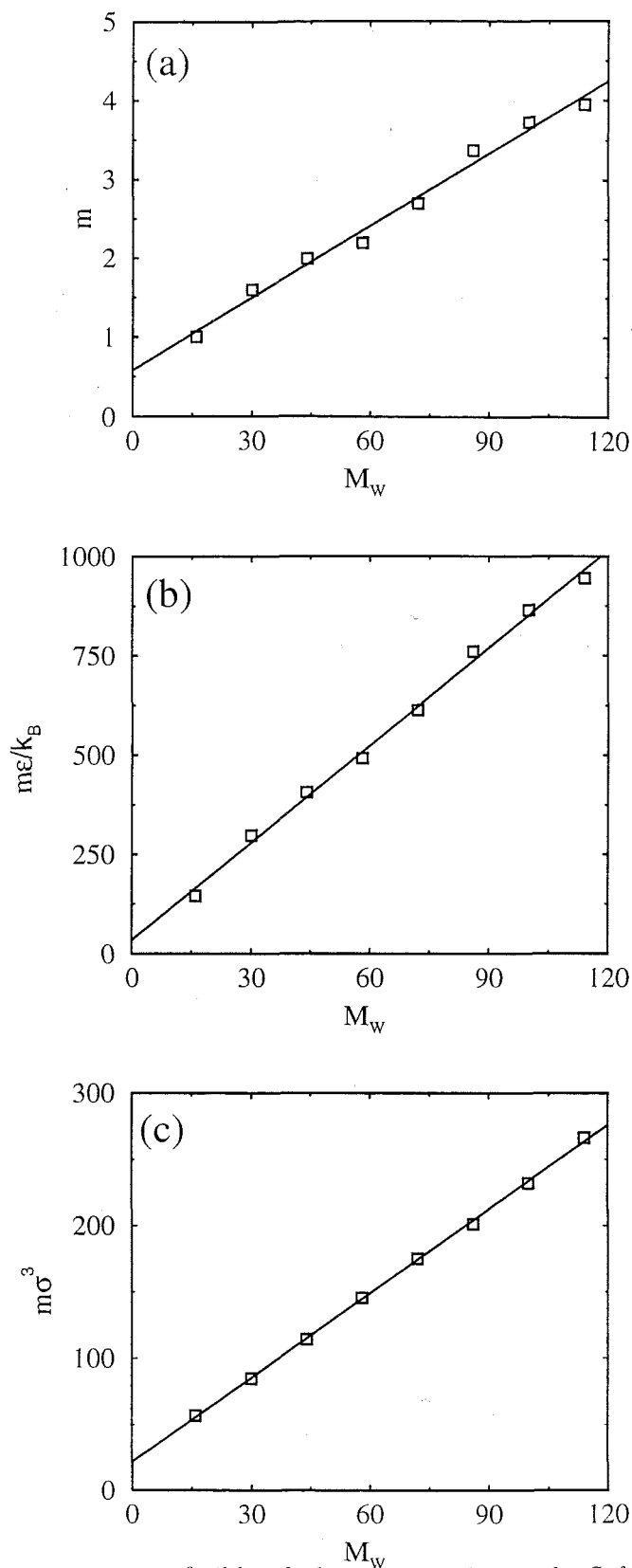


Figura 5.51: Parámetros transferibles de la ecuación de estado *Soft- SAFT* para la serie de los n-alcenos en función de la masa molecular: (a) longitud de cadena, (b) energía de dispersión total y (c) volumen molecular total. Los símbolos representan los parámetros escalados para cada compuesto y las líneas son los ajustes por mínimos cuadrados.

m_2	T_{UCEP}^*	P_{UCEP}^*	x_{UCEP}	T_{LCEP}^*	P_{LCEP}^*	x_{LCEP}
10.07	1.31810	0.1325300	0.99984190	1.31478	0.1305100	0.99673890
10.06	1.31830	0.1326300	0.99982332	1.31546	0.1308900	0.99685529
10.05	1.31859	0.1327800	0.99980514	1.31611	0.1312500	0.99692989
10.04	1.31887	0.1329300	0.99978457	1.31680	0.1316400	0.99705775
10.03	1.31918	0.1330891	0.99975274	1.31747	0.1320201	0.99720612
10.02	1.31951	0.1332633	0.99972452	1.31814	0.1324005	0.99726045
10.01	1.31986	0.1334491	0.99968421	1.31880	0.1327792	0.99742420

Tabla 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 *Soft-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.

llevadas a cabo. Estos resultados corroboran que el comportamiento tricrítico observado a partir de la ecuación de estado es clásico, como es de esperar. A partir de estos datos es posible estimar con precisión a que condiciones termodinámicas y que longitud tiene el segundo componente en el punto tricrítico. Se han extendido las rectas de regresión hasta el punto de corte con el eje de abcisas. Esta posición indica el valor de m_2 en el punto tricrítico. Los resultados demuestran que la mezcla segmento + cadena Lennard-Jones ($m_1 = 1$) + ($m_2 = 9.5$) presenta un punto tricrítico a las condiciones termodinámicas previamente indicadas.

5.5.2 Aplicación de la aproximación cuasibinaria en mezclas metano + alcano

La ecuación de estado *Soft-SAFT* ha demostrado ser capaz de describir el comportamiento tricrítico de mezclas binarias de un sistema modelo segmento + cadena Lennard-Jones. En esta sección se aplica la ecuación, siguiendo el mismo procedimiento, a un sistema de interés práctico en el que se han encontrado puntos tricríticos experimentalmente.

Creek y sus colaboaradores [212–214] han estudiado puntos tricríticos en mezclas cua-sibinarias de hidrocarburos de baja masa molecular. En concreto, han observado este comportamiento en mezclas ternarias de alcanos con metano. También han demostrado que la mezcla ternaria metano(1)+ n-pentano(2) + n-hexano(3) tiene un punto tricrítico en las proximidades del punto crítico del metano, análogamente a lo que ocurre en los otros sistemas. Se sabe experimentalmente que la mezcla metano + n-pentano exhibe un dia-grama de fases tipo I (miscibilidad completa), mientras que el sistema metano + n-hexano presenta un diagrama tipo V (miscibilidad parcial)⁷. Se ha demostrado a lo largo de esta memoria (ver secciones 5.2 y 5.4) que la ecuación de estado *Soft-SAFT* es capaz de describir correctamente el equilibrio de fases de alcanos, así como sus mezclas binarias y ternarias.

⁷En realidad, esto mismo ocurre en todas las mezclas 1-2 y 1-3 mencionadas anteriormente.

En concreto, la ecuación predice cuantitativamente las líneas críticas de mezclas binarias de n-alcenos, y el comportamiento de fases encontrado experimentalmente. Esto se consigue mediante el uso de parámetros moleculares escalados (tamaño de segmento, σ , y energía de dispersión, ϵ/k_B) a las temperatura y presión críticas experimentales. Aquí se han utilizado estos parámetros (tabla 8.1 de esta memoria) para describir el comportamiento tricrítico de mezclas binarias de n-alcenos.

Se ha observado que este conjunto de parámetros moleculares varían linealmente con la masa molecular (M_W) de los n-alcenos. Utilizando el mismo procedimiento descrito en la sección 5.2, se han encontrado las siguientes funciones:

$$m = 0.030534M_W + 0.581061 \quad (5.9)$$

$$m\epsilon/k_B = 8.174003M_W + 34.156980 \quad (5.10)$$

$$m\sigma^3 = 2.118942M_W + 21.687610 \quad (5.11)$$

donde m , ϵ/k_B y σ son la longitud de cadena, la energía de dispersión y el tamaño de segmento de los n-alcenos puros. Los resultados de estas correlaciones se muestran en las figuras 5.43(a), 5.43(b) y 5.43(c) respectivamente. Los símbolos son los valores de los parámetros moleculares escalados a las temperatura y presión críticas y las líneas son las correlaciones (5.9)-(5.11). Los valores obtenidos al utilizar las ecuaciones anteriores, independientes de las condiciones termodinámicas, se pueden utilizar de forma transferible. Esto permite predecir con gran confianza el comportamiento de otros n-alcenos (y sus mezclas) que no se han incluido en el proceso de ajuste, como miembros más pesados de la familia química. Se ha comprobado que estos parámetros describen correctamente la presión y la temperatura críticas del n-octadecano: $T_C=745\text{K}$ y $P_C=1.26\text{MPa}$, en excelente acuerdo con los resultados experimentales ($T_C=747\text{K}$ y $P_C=1.29\text{MPa}$).

Para encontrar el comportamiento tricrítico de mezclas binarias de alcenos, con metano como uno de sus componentes, se han considerado sistemas metano(1) + pseudoalcano(2). El segundo componente se ha elegido de modo que presenta propiedades termodinámicas intermedias entre el n-pentano y el n-hexano. Este comportamiento se obtiene al variar de forma continua la masa molecular del pseudoalcano utilizando las ecuaciones (5.9)-(5.11), de manera similar a como se lleva a cabo experimentalmente en la aproximación cuasibinaria. De este modo se pueden obtener fácilmente los parámetros moleculares σ , ϵ/k_B y m .

En la figura 5.44(a) se han representado las temperaturas críticas finales superiores (UCEP) e inferiores (LCEP) de algunas mezclas binarias metano(1) + pseudoalcano(2) frente a la masa molecular del segundo componente, desde el n-hexano ($M_W=86$) hasta el n-pentano ($M_W=72$). Esto permite cambiar el diagrama de fases de forma continua desde el tipo V (metano(1) + n-hexano(2)) al tipo I (metano(1) + n-pentano(2)). Los símbolos

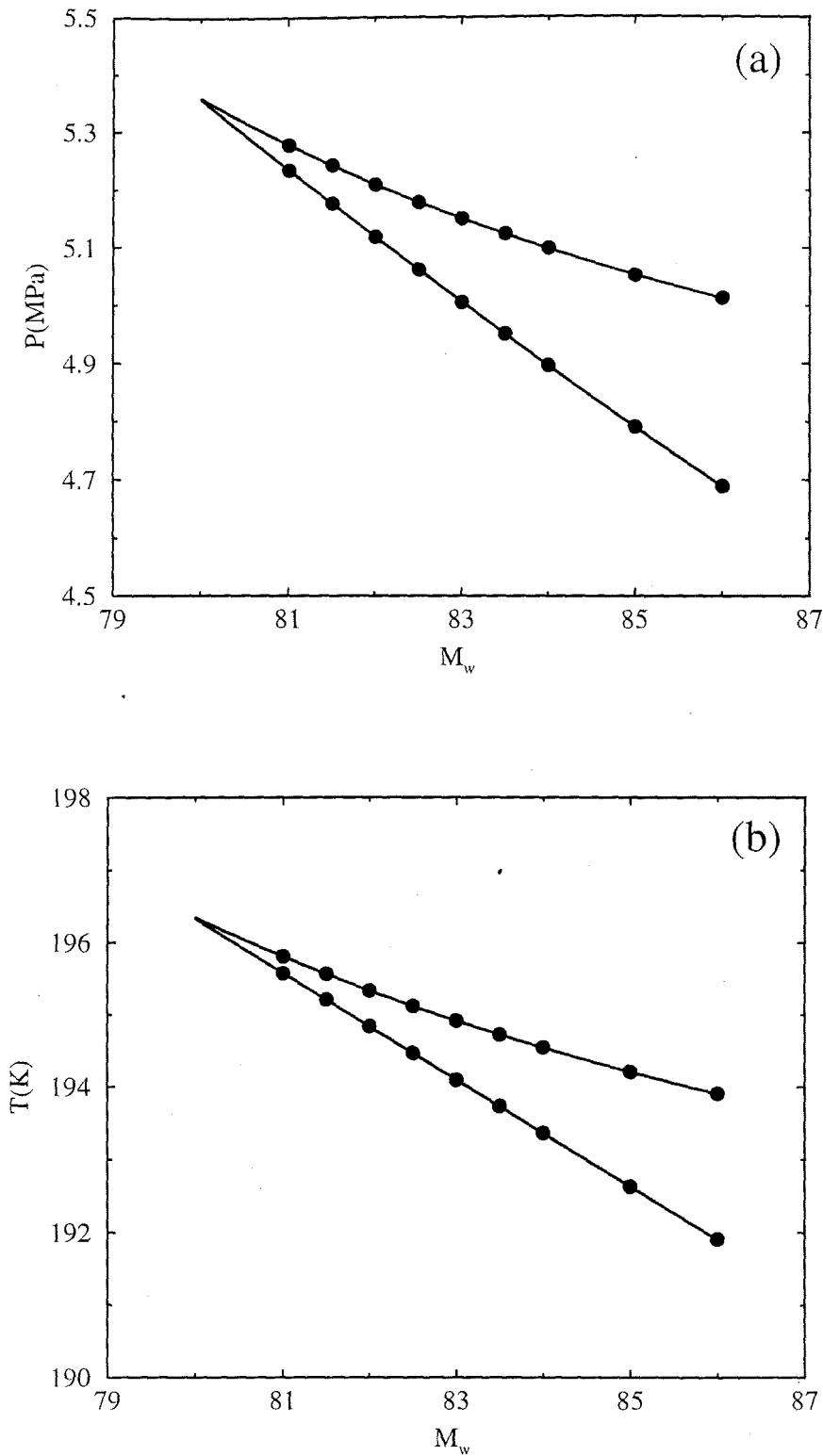


Figura 5.52: Coordenadas de los puntos críticos finales superiores e inferiores de mezclas metano + pseudoalcano como función de la masa molecular M_w del segundo componente. Los símbolos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son guías para los ojos. (a) Presión/ M_w y (b) temperatura/ M_w .

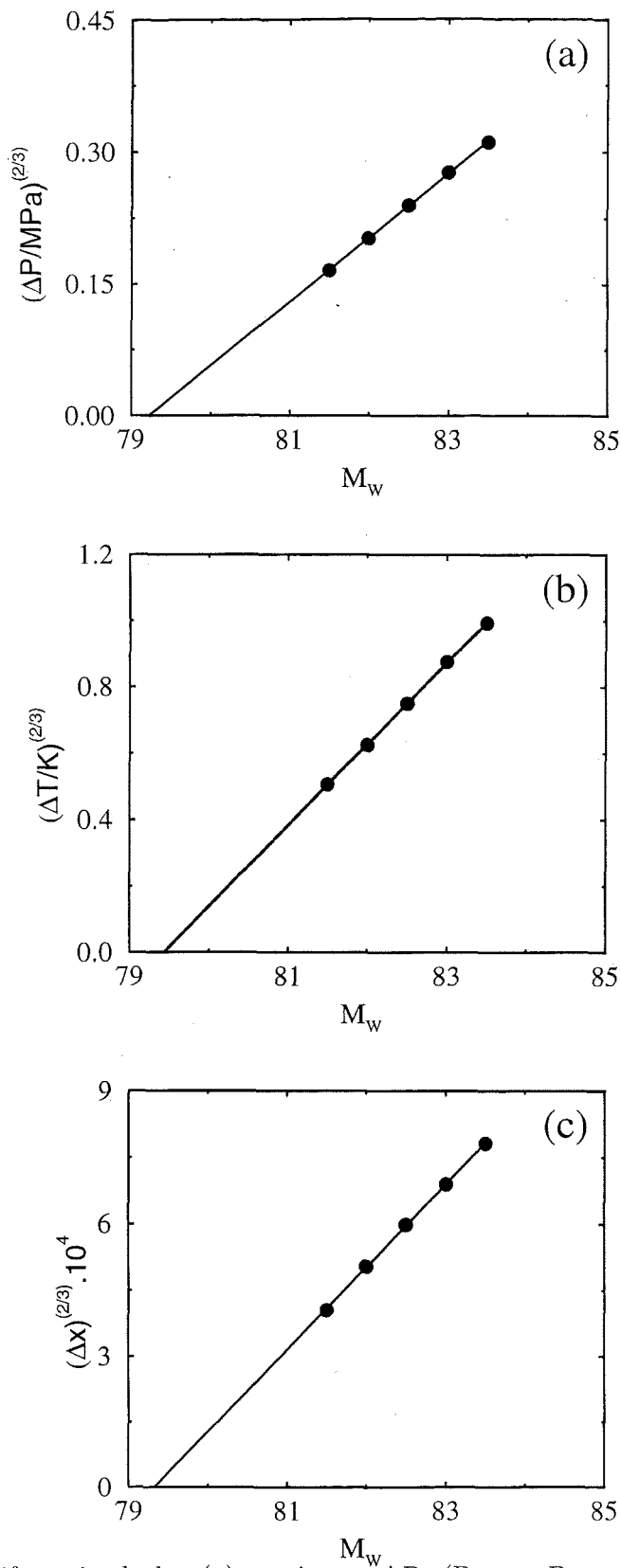


Figura 5.53: Diferencia de las (a) presiones, $\Delta P = (P_{UCEP} - P_{LCEP})$, (b) temperaturas, $\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP}$, y (c) composiciones, $\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP}$, críticas superiores e inferiores en función de la masa molecular. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* 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.

M_W	T_{UCEP}	P_{UCEP}	x_{UCEP}	T_{LCEP}	P_{LCEP}	x_{LCEP}
83.5	194.73	5.1245	0.994919	193.74	4.9516	0.966960
83.0	194.92	5.1509	0.994349	194.11	5.0096	0.968075
82.5	194.12	5.1789	0.993803	194.48	5.9624	0.969331
82.0	195.34	5.2105	0.993092	194.85	5.1192	0.970619
81.5	195.57	5.2439	0.992183	195.21	5.1771	0.972049

Tabla 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 *Soft*-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.

representan las predicciones de la *Soft*-SAFT. Como es de esperar el punto tricrítico de la mezcla se alcanza antes de que el componente 2 adquiera la masa molecular del n-pentano. También se ha observado un comportamiento similar para las presiones críticas finales (UCEP y LCEP), tal y como se muestra en la figura 5.44(b). A partir de la figura 9.6 se puede estimar que la masa molecular del segundo componente debe encontrarse entre 79 y 81 g/mol para que la mezcla tenga un punto tricrítico.

Del mismo modo que en el caso de la mezcla binaria modelo considerada en la sección anterior, se ha estudiado el comportamiento de ΔP , ΔT y Δx en las proximidades del punto tricrítico del sistema metano(1) +pseudoalcano(2). Las coordenadas de las propiedades críticas finales superiores e inferiores utilizadas en el análisis se muestran en la tabla 5.16. Se han obtenido los exponentes tricríticos del sistema representado $(\Delta P)^{2/3}$, $(\Delta T)^{2/3}$ y $(\Delta x)^2$ frente al peso molecular del segundo componente. Las figuras 5.45(a), 5.45(b) y 5.45(c) muestran los resultados obtenidos al aplicar la *Soft*-SAFT y hacer una regresión lineal en cada propiedad termodinámica. Como se puede observar el acuerdo es excelente en todos los casos. Extrapolando las leyes de escala hasta el punto tricrítico ($\Delta T = \Delta P = \Delta x = 0$) se han obtenido sus coordenadas termodinámicas: $M_W=79.3$ g/mol, $T_{TC}=196$ K y $P_{TC}=5.3$ MPa.

5.6 Estudio de la solubilidad de hidrocarburos en agua mediante la *Soft-SAFT*

El estudio de las propiedades de equilibrio, y en concreto del equilibrio de fases, de mezclas acuosas de hidrocarburos constituye un problema de gran interés desde el punto de vista tecnológico y teórico. Este tipo de sistemas son de gran importancia en los procesos petroquímicos y de refinado de la industria química, el diseño de columnas de destilación y otros equipos. También son importantes en los procesos de control medioambiental, en los que es necesario conocer con gran precisión la concentración de hidrocarburos en la fase líquida rica en agua. Desde un punto de vista teórico las mezclas hidrocarburo + agua presentan una fenomenología muy amplia. Los sistemas más simples, *n*-alcano + agua, exhiben un comportamiento de fases tipo III de acuerdo a la clasificación de Scott y Konynenburg [73, 74], lo que hace que estas mezclas presenten grandes regiones de inmiscibilidad fluido-fluido. Estas separaciones de fases están limitadas por puntos críticos líquido-líquido a altas temperaturas y heteroazeotropía a bajas presiones [230]. La gran variedad de fenómenos está relacionada con la naturaleza microscópica de las interacciones de asociación entre las moléculas de agua, lo que produce también ciertas propiedades anómalas. Una de las más notables es el comportamiento de las solubilidades mutuas de los componentes del sistema. La solubilidad de un hidrocarburo en agua es varios órdenes de magnitud más pequeña que la correspondiente solubilidad del agua en el hidrocarburo. Además, la solubilidad de éste último exhibe un mínimo relativo a bajas temperaturas, mientras que la del agua es una función monótona creciente con la temperatura. Por lo tanto se produce un aumento de la solubilidad del hidrocarburo al disminuir la temperatura a determinadas condiciones termodinámicas [231, 232]. Este fenómeno, relacionado con la fuerte anisotropía de los puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua, hace que el efecto entrópico sea más importante que la agitación térmica de las moléculas.

Las disoluciones acuosas de hidrocarburos se han estudiado mediante ecuaciones de estado tradicionales [233]. Estas ecuaciones, generalmente cúbicas, no son capaces de predecir cualitativamente el comportamiento de la solubilidad de un hidrocarburo en agua (existencia del mínimo de la solubilidad). Algunos autores han introducido nuevas reglas de mezcla no convencionales para explicar este comportamiento, aunque los resultados no son satisfactorios [234]. Otros han tratado de combinar el uso de ecuaciones cúbicas con desarrollos de la mecánica estadística para describir la asociación entre moléculas de agua [235, 236]. Economou y Tsonopoulos [237] han utilizado la SAFT original para describir este tipo de sistemas. En ninguno de estos casos se ha logrado predecir la existencia del mínimo de la solubilidad del hidrocarburo en agua.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de estado *Soft-SAFT* a sistemas hidrocarburo + agua. La ecuación de estado desarrollada en este trabajo describe las interacciones dispersivas entre los segmentos del sistema (atractivas y repulsivas) mediante el potencial Lennard-Jones, utilizando una expresión de la energía libre de Helmholtz específica para este tipo de fuerzas. Además la ecuación utiliza direc-

tamente la función de distribución de pares de segmentos Lennard-Jones para describir los términos de formación de cadena y asociación. En cambio, la SAFT original tiene en cuenta las interacciones entre segmentos mediante el potencial de esfera dura. Esta es posiblemente la causa por la que la SAFT original es incapaz de predecir, al menos cualitativamente, el comportamiento de las solubilidades mutuas de este tipo de mezclas.

5.6.1 Equilibrio líquido-vapor de componentes puros

Se ha estudiado el comportamiento de fases de mezclas binarias de hidrocarburos en agua a lo largo de la región de coexistencia de tres fases líquido-líquido-gas. En concreto, se han considerado los sistemas n-hexano, n-octano, n-decano, y benceno + agua.

Como se ha mencionado repetidamente a lo largo de este trabajo, el estudio del equilibrio de fases mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT*, ya sea de sustancias puras o de sistemas con varios componentes, requiere el conocimiento de los parámetros moleculares de las moléculas que forman el sistema. Los valores de los parámetros de los n-alcanos estudiados (n-hexano, n-octano y n-decano) se han tomado de la sección 5.2 de esta memoria. Para encontrar los parámetros del benceno se ha procedido de la forma habitual, ajustándolos a la densidad del líquido saturado experimental y exigiendo la igualdad del potencial químico en las fases líquida y vapor a lo largo de toda la curva de coexistencia. Los parámetros del agua (tomados de Müller y Gubbins [83]) y del benceno se encuentran en la tabla 5.17.

Las figuras 5.46 y 5.47 muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de estado *Soft-SAFT* al caso del agua pura. Su diagrama de coexistencia líquido-vapor se presenta en la figura 5.46. Las líneas son los resultados de la teoría y los círculos representan los datos experimentales tomados de la literatura [238]. Como se puede observar, el acuerdo entre ambos resultados en la fase vapor (no ajustada directamente) es excelente en todo el rango de temperaturas. La densidad del líquido saturado no se describe cuantitativamente debido a que no se ha tenido en cuenta de manera explícita las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de agua [83]. Aunque estas interacciones no se consideran directamente es de esperar que los valores de los parámetros moleculares utilizados tengan en cuenta de forma efectiva estas fuerzas. Se han comparado también las presiones de vapor teóricas y experimentales utilizando un diagrama ordinario presión/temperatura (figura 5.47(a)) y la representación de Clausius-Clapeyron (figura 5.47(b)). El acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* (líneas) y los resultados experimentales (círculos) es excelente en todo el rango de presiones consideradas, excepto en las proximidades del punto crítico.

Se ha estudiado también el diagrama de fases del benceno puro utilizando los valores

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	m	$\epsilon^{HB}/k_B(K)$	k^{HB}/σ^3
benceno	3.620	288.284	2.553		
agua	3.190	408.540	1.000	2367.700	83.40

Tabla 5.17: Parámetros moleculares optimizados del benceno y el agua.

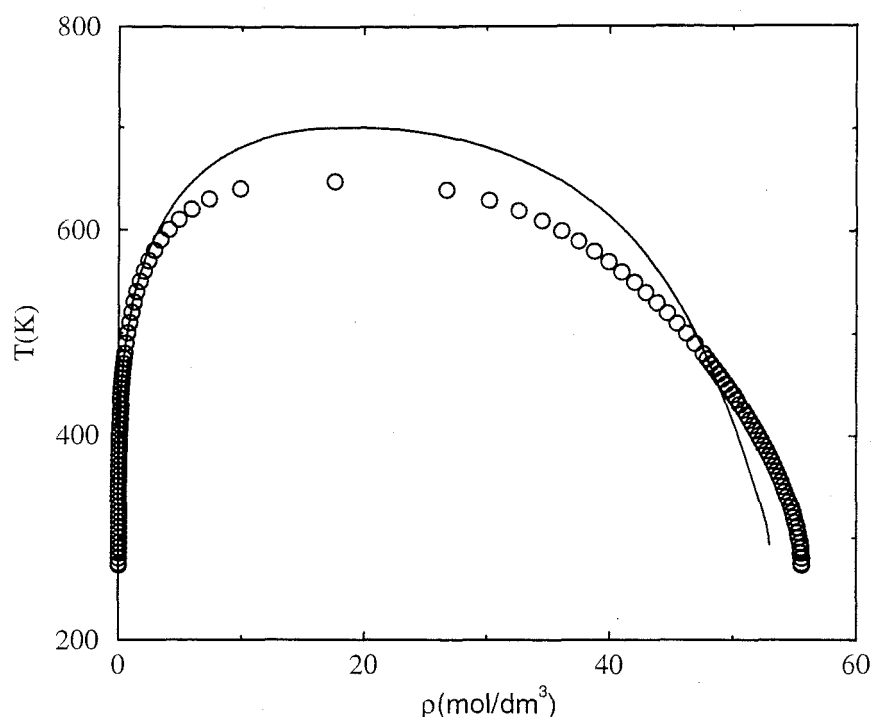


Figura 5.54: Diagrama de coexistencia del agua pura. Los círculos representan los datos experimentales y la curva son los resultados de la *Soft-SAFT* usando los parámetros optimizados de la tabla 5.17.

de los parámetros presentados en la tabla 5.17. La figura 5.48 muestra el diagrama temperatura/densidad del sistema. El acuerdo entre los resultados experimentales (círculos) y las predicciones de la *Soft-SAFT* (líneas) es excelente en todo el rango de condiciones termodinámicas. También se ha evaluado la presión de vapor del benceno y los resultados se han comparado con los datos experimentales tomados de la literatura [186]. El acuerdo entre ambos es excelente tanto a altas presiones como a intermedias, tal y como indican las figuras 5.49(a) y 5.49(b).

El resto de sustancias consideradas en esta sección (n-alcanos) ya se han estudiado en este trabajo. Tanto el diagrama de coexistencia como la presión de vapor de todos ellos son descritos de forma precisa mediante la ecuación *Soft-SAFT* por lo que no se presentan aquí.

5.6.2 Estudio del comportamiento de fases de mezclas hidrocarburo + agua

El agua es un compuesto que se puede autoasociar para formar agregados en equilibrio dinámico. Para utilizar la ecuación de estado *Soft-SAFT* se debe por tanto tener en cuenta de forma explícita la energía libre debida a la asociación, A^{asoc} , descrita con detalle en el capítulo 2 de este trabajo. Para verificar que el código de ordenador está escrito correctamente, se ha estudiado una mezcla no asociante + asociante como paso previo a la obtención del equilibrio de fases de las disoluciones acuosas de hidrocarburos. Esto permite

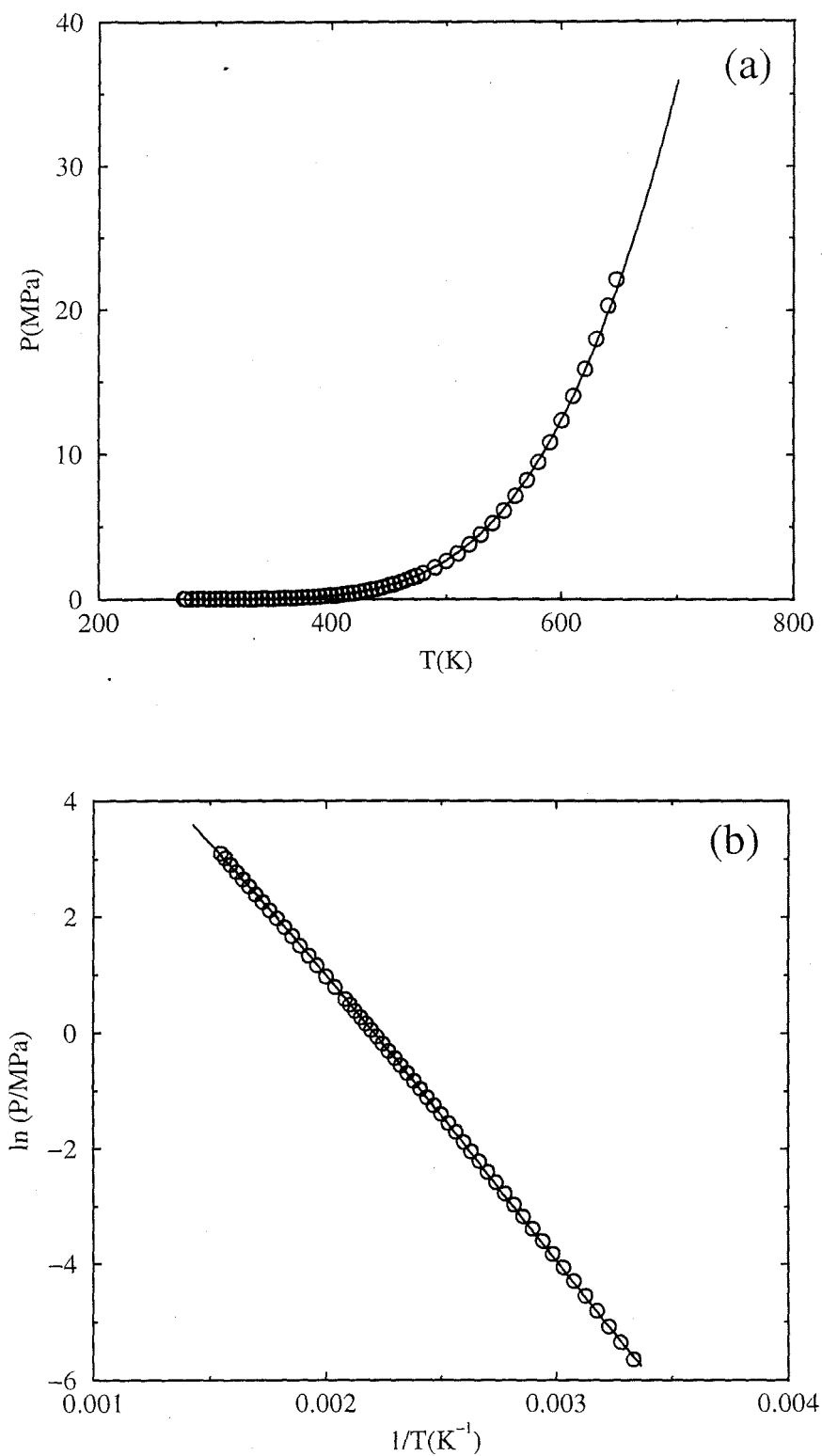


Figura 5.55: Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del agua. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando los parámetros de la tabla 5.17 y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.

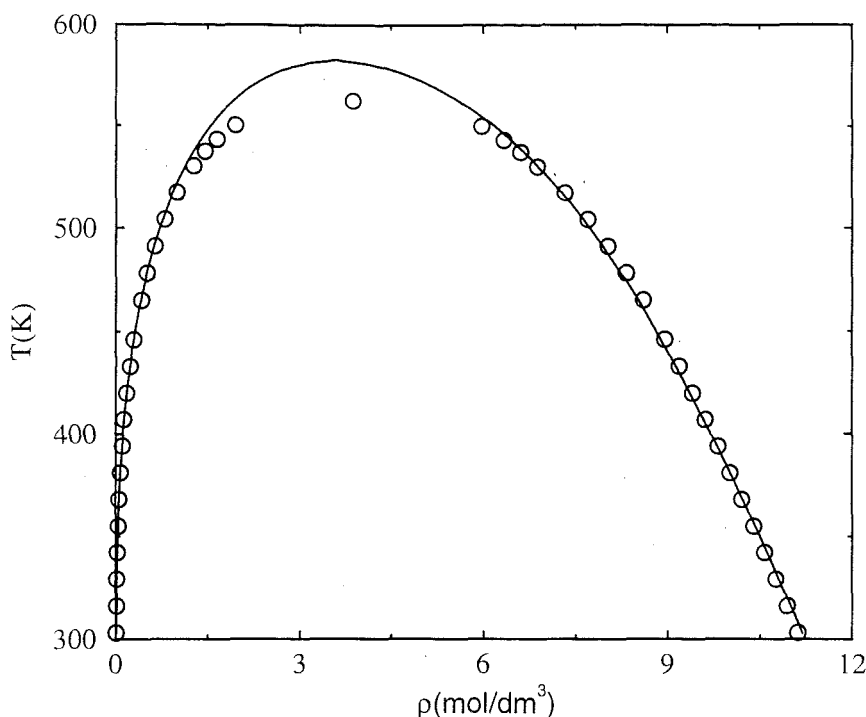


Figura 5.56: Diagrama de coexistencia del benceno. Los círculos representan los datos experimentales y la curva son los resultados de la *Soft-SAFT* usando los parámetros optimizados de la tabla 5.17.

evaluar si el código de ordenador describe correctamente este tipo de mezclas y así poder aplicarlo al caso de disoluciones acuosas de hidrocarburos.

En el caso de mezclas binarias, además de los parámetros moleculares de los componentes puros, también se requiere la determinación de los parámetros de interacción binarios ξ_{12} y η_{12} , que en esencia describen las interacciones entre las moléculas de diferentes especies (ecuaciones (2.31) y (2.32)). En el caso de mezclas entre sustancias no asociantes, como los n-alcenos, las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$) proporcionan una excelente descripción del equilibrio de fases. Como se muestra a continuación, este no es el caso de los sistemas que presentan asociación. Por lo tanto en todas las mezclas no asociante + asociante consideradas se ha utilizado ξ_{12} como parámetro ajustable y η_{12} se ha mantenido constante e igual a la unidad. El valor óptimo de ξ_{12} se obtiene ajustando una o más magnitudes características de la mezcla en uno o varios puntos del diagrama de fases.

Equilibrio líquido-vapor del sistema n-heptano(1) + 1-propanol(2)

Se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor del sistema n-heptano(1) + 1-propanol(2) a diferentes presiones y temperaturas. En primer lugar se ha utilizado la *Soft-SAFT* para predecir, sin ningún tipo de ajuste ($\xi_{12} = \eta_{12} = 1$), el diagrama presión/temperatura de la mezcla a $T=333.15\text{K}$, tal y como se muestra en la figura 5.50(a). Los círculos son los datos experimentales tomados de la literatura [239] y la curva discontinua representa la predicción

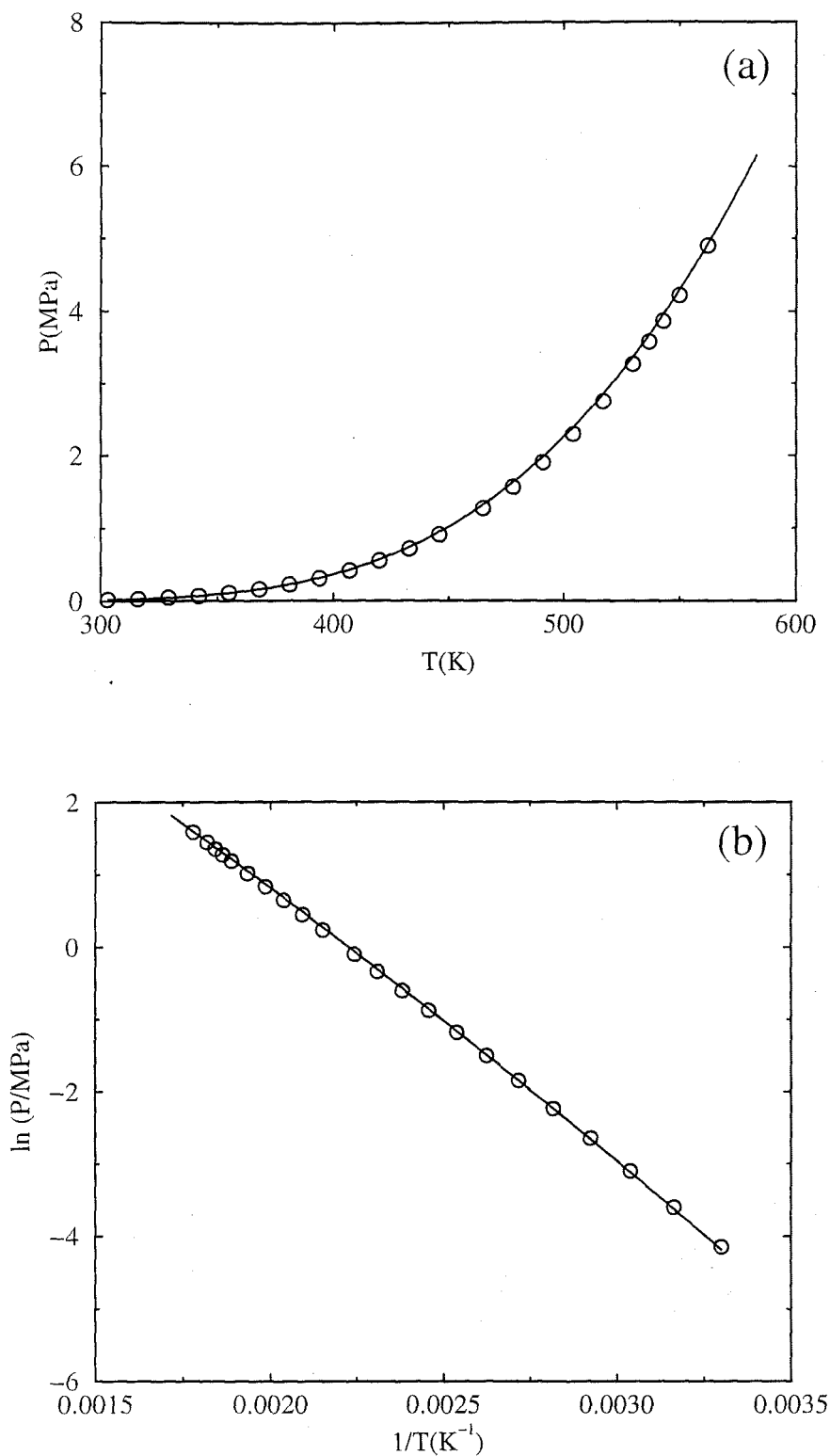


Figura 5.57: Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del benceno. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando los parámetros de la tabla 5.17 y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.

de la *Soft-SAFT*. A la temperatura considerada, el diagrama P_x presenta un azeótropo para una composición de n-heptano de $x_1=0.63$. Como se puede observar la teoría es capaz de describir cualitativamente el plano presión/composición de la mezcla. En concreto la *Soft-SAFT* predice la existencia del azeótropo aunque sobreestima la composición azeotrópica y subestima la presión de vapor a la que tiene lugar. Se ha obtenido el valor óptimo del parámetro de interacción binario ξ_{12} ajustando las predicciones de la ecuación de estado a la presión y composición del azeótropo a esta temperatura ($P=0.0399\text{MPa}$ y $x_1=0.63$). La línea continua (figura 5.50(a)) representa la predicción del comportamiento del sistema a $T=333.15\text{K}$ con $\xi_{12}=0.983$. Como se puede apreciar el acuerdo entre teoría y resultados experimentales es excelente, no sólo a la composición azeotrópica de la mezcla, sino en todo el rango de composiciones a estas condiciones de presión y temperatura.

Para comprobar si la *Soft-SAFT* es capaz de describir el equilibrio de fases a otras condiciones termodinámicas se ha utilizado el valor $\xi_{12}=0.983$, sin ningún ajuste adicional, para predecir el comportamiento de la mezcla a otras temperaturas y presiones. La figura 5.50(b) muestra el diagrama presión/composición de la mezcla n-heptano(1) + 1-propanol(2) a diferentes temperaturas. Los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura y las líneas continuas son las predicciones del equilibrio líquido-vapor obtenidas teóricamente. También se ha representado la proyección de la línea azeotrópica de la mezcla sobre el plano P_x (línea discontinua). El acuerdo entre teoría y experimentos es excelente en todo el rango de temperaturas, incluida la posición de los azeótropos del sistema a diferentes temperaturas.

Solubilidad mutua en mezclas hidrocarburo + agua

Una vez que se ha comprobado que el código de ordenador para el cálculo de propiedades termodinámicas de mezclas no asociante + asociante proporciona resultados correctos, se ha aplicado la ecuación para predecir el equilibrio de fases de cuatro mezclas acuosas de hidrocarburos.

Los valores de los parámetros moleculares utilizados se encuentran en la tabla 5.17. Se han usado los parámetros transferibles de la serie de los n-alcenos, obtenidos en la sección 5.2 del presente trabajo, para describir sus propiedades. Las ecuaciones (5.2)-(5.4) correlacionan el tamaño de segmento, la energía de dispersión y la longitud de cadena mediante funciones del peso molecular del n-alceno. Puesto que en las mezclas hidrocarburo + agua estudiadas no existen asociaciones alceno-alceno ni alceno-agua, los únicos parámetros que caracterizan las mezclas son el tamaño, σ_{12} , y la energía de dispersión, ϵ_{12}/k_B , entre segmentos diferentes especies. Como en el sistema anterior es necesario especificar los parámetros de interacción binarios para así obtener el equilibrio de fases de las mezclas. Se ha estudiado en primer lugar el sistema binario n-hexano(1) + agua(2). Se han calculado los parámetros moleculares entre segmentos de diferentes especies (σ_{12} y ϵ_{12}/k_B) utilizando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, es decir, fijando $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$. Se han obtenido las solubilidades mutuas del n-hexano y el agua a lo largo de la línea de tres fases.

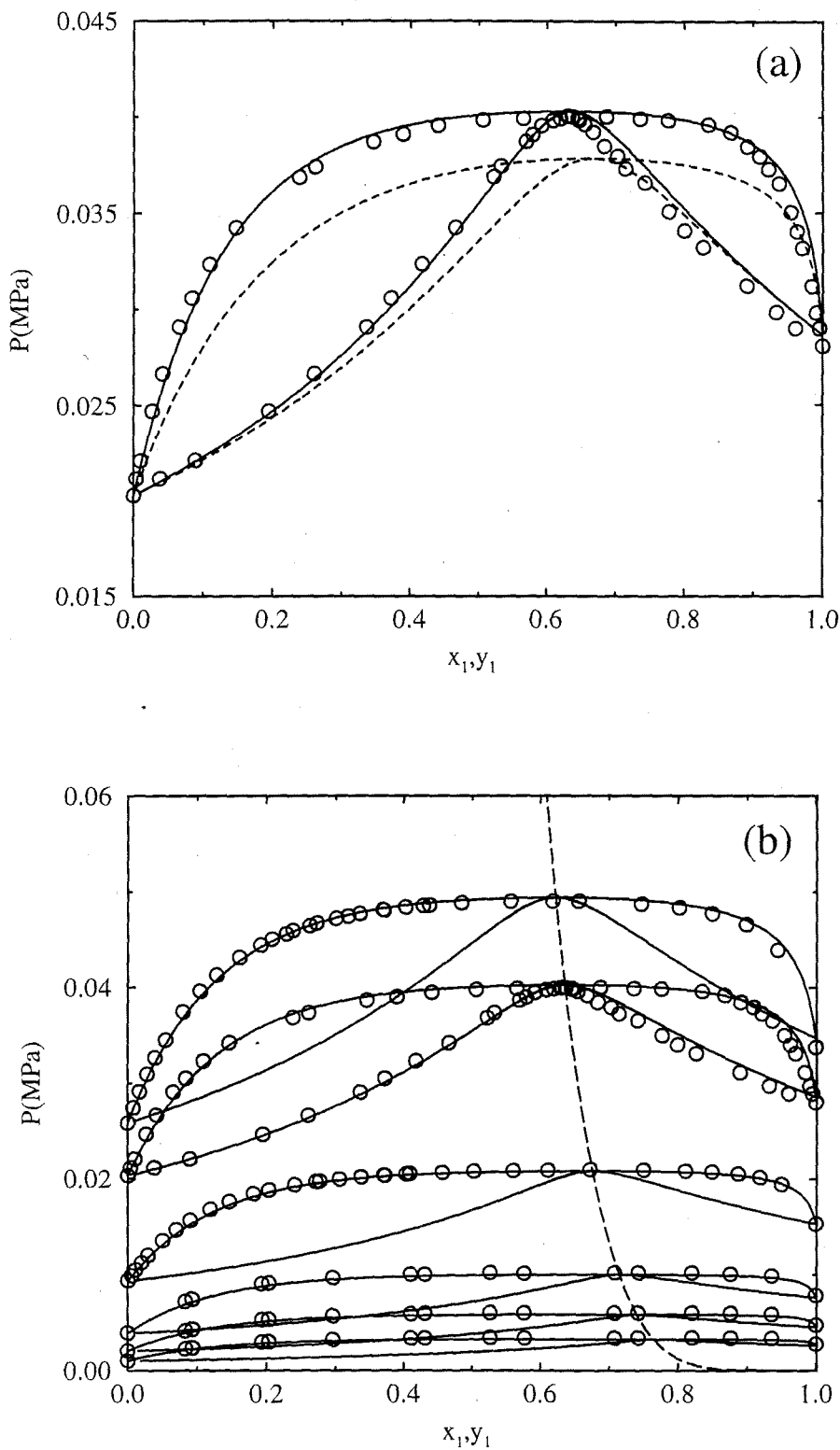


Figura 5.58: Diagrama presión/composición del sistema n -heptano(1) + 1-propanol(2). Los símbolos son los resultados a diferentes temperaturas. (a) $T = 333.15\text{K}$. La curva discontinua es la predicción de la *Soft-SAFT* y la continua el ajuste al azeótropo. (b) Predicciones de la *Soft-SAFT* (líneas continuas) a $T = \text{XXXXXXXXXXXXX}$. La curva discontinua es la línea de azeótropos del sistema.

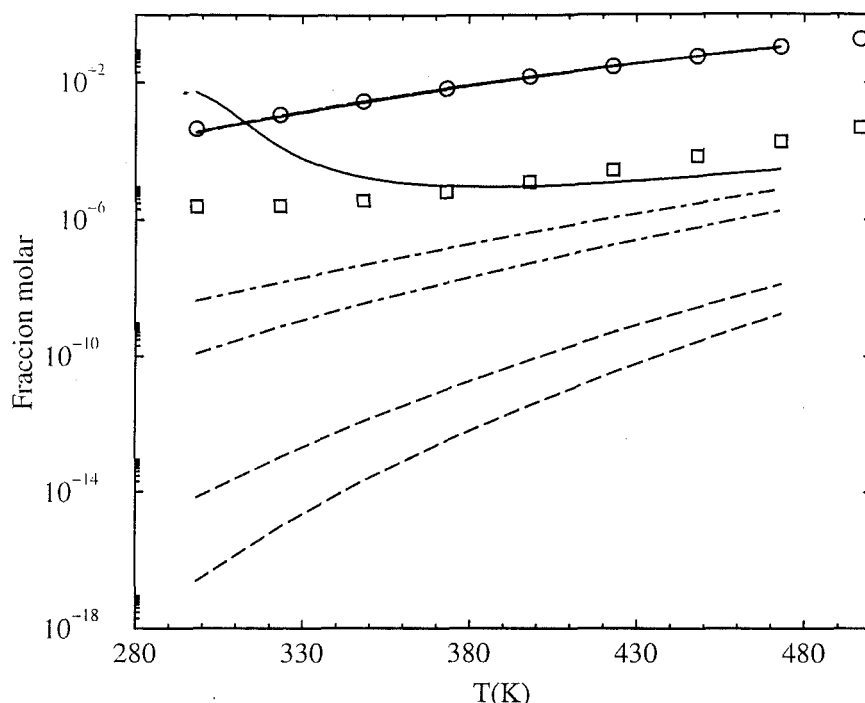


Figura 5.59: Solubilidades mutuas en el sistema n-hexano(1) + agua(2). Los símbolos son los datos experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la *Soft-SAFT* para la solubilidad del agua y del n-hexano. Las discontinuas son los resultados de la SAFT original para la solubilidad del n-hexano utilizando la versión PHC(4), PHC(3), vdW(4) y vdW(3).

líquido-líquido-gas (LLG) y se han comparado los resultados con datos experimentales tomados de la literatura [237, 240]. Las predicciones de la *Soft-SAFT* sobreestiman en varios órdenes de magnitud ambas solubilidades en las dos fases líquidas. Por esta razón se ha decidido ajustar ξ_{12} para obtener la mejor descripción posible de la solubilidad del agua en la fase líquida rica en n-hexano a lo largo de toda la línea LLG.

Se ha ajustado ξ_{12} (independiente de la temperatura) a los datos experimentales de la solubilidad del agua en la fase líquida rica en n-hexano desde 298K hasta 10-20K por debajo del punto crítico final superior de la mezcla (UCEP) [237, 240]. Desde el punto de vista experimental es bien conocido que el n-hexano se comporta regularmente respecto al resto de la serie de los n-alcanos, excepto el metano y el etano. Esto, junto al hecho de que el parámetro ξ_{12} controla únicamente las interacciones entre segmentos alcano-agua, se ha supuesto que su valor ($\xi_{12} = 0.65$) es transferible a otras mezclas n-alcano + agua estudiadas en este trabajo.

La figura 5.51 muestra los resultados obtenidos para el sistema n-hexano(1) + agua(2) utilizando el valor óptimo del parámetro de interacción binario obtenido. Los símbolos representan los datos experimentales tomados de la literatura [237, 240] para la solubilidad del agua en n-hexano (círculos) y del n-hexano en agua (cuadrados) a lo largo de la línea de tres fases LLG del sistema. Las diferentes líneas discontinuas son los resultados de la versión

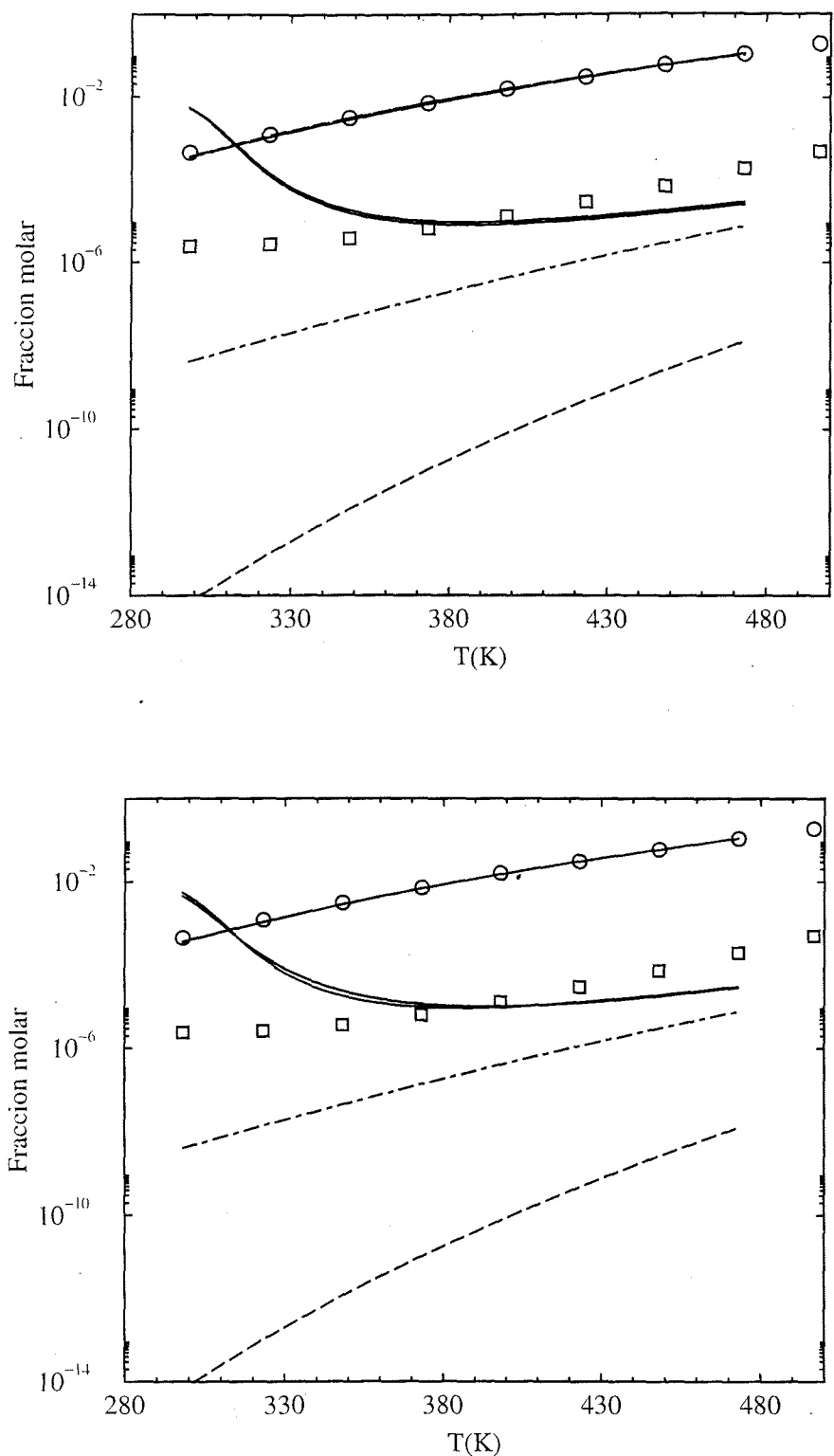


Figura 5.60: Solubilidades mutuas en el sistema n-hexano(1) + agua(2). Los símbolos y las líneas discontinuas representan lo mismo que en la figura anterior (sólo modelo con 4 puntos asociantes). Las líneas continuas son los resultados de la *Soft-SAFT* utilizando (a) las reglas de vdW (inferior) y las PHC (superior) y (b) el fluido de referencia de Johnson *et al.* (inferior) y el de Kolaza y Nezbeda (superior).

original de la SAFT con dos reglas de mezclas, las de van der Waals (vdW) y las PHC (*Perturbed Hard Chain* introducidas por Economou y Tsonopoulos [237]) y dos modelos de asociación diferentes para el agua, uno con 3 puntos asociantes y otro con 4 puntos. Todas las predicciones de la SAFT original aquí presentadas han sido proporcionadas por Economou [240] (vdW(3), vdW(4), PHC(3) y PHC(4) indican las reglas de mezcla utilizadas y el número de puntos asociantes usados para modelar la asociación del agua). Las curvas continuas son las predicciones de la *Soft*-SAFT de las solubilidades mutuas de ambos componentes. Como se puede observar en la figura todas las versiones originales de la SAFT proporcionan una peor descripción de la solubilidad del n-hexano en agua que la *Soft*-SAFT. Es importante resaltar que la utilización de las reglas de mezcla PHC mejoran en varios órdenes de magnitud las predicciones de la SAFT original con reglas vdW [237, 240]. También es obvio que el modelo de asociación de agua con cuatro puntos asociantes es superior al que incorpora solamente tres. Los resultados de la *Soft*-SAFT (curvas continuas) mejoran la descripción de la solubilidad mutua del n-hexano y agua por dos razones fundamentales: primero, el error entre las predicciones teóricas y los datos experimentales es inferior que con cualquier otra versión, y más importante, la *Soft*-SAFT es capaz de predecir la existencia de un mínimo en la solubilidad del n-hexano en agua, aunque la temperatura experimental a la que ocurre se sobreestima.

En la curva de solubilidad del n-hexano predicha por la *Soft*-SAFT se pueden apreciar claramente dos regiones. En la primera región, a temperaturas superiores a la del mínimo predicho por la teoría, las predicciones se encuentran en excelente acuerdo con los resultados experimentales teniendo en cuenta que no se han ajustado. Estas predicciones proporcionan una mejor descripción del comportamiento real del sistema que las versiones originales de la SAFT [240]. En la región de bajas temperaturas (inferiores a la del mínimo de la solubilidad) el acuerdo entre teoría y experimentos empeora especialmente en las proximidades del punto triple del agua pura ($T=273.16\text{K}$). En la figura 5.51 se aprecia como la solubilidad del n-hexano parece exhibir un cambio en la concavidad de la curva, no existente en los resultados experimentales.

Para tratar de mejorar los resultados obtenidos mediante la ecuación de estado *Soft*-SAFT se han utilizado también las reglas de mezcla PHC introducidas por Economou y Tsonopoulos [237]. La figura 5.52(a) muestra la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos al utilizar la ecuación de estado *Soft*-SAFT con las reglas de mezcla vdW y PHC. Los símbolos son los resultados experimentales y las líneas continuas los de la ecuación con reglas vdW y PHC (ver leyenda 5.52(a)). También se han mostrado, por comparación, los resultados de la SAFT original (líneas discontinuas a grandes trazos) [240]. La principal conclusión que se extrae de esta figura es que las reglas PHC no mejoran las predicciones de la teoría, al contrario de lo que ocurre con la SAFT original. El comportamiento anómalo a bajas temperaturas, anteriormente mencionado, también es predicho por las reglas de mezcla PHC. Por esta razón se han buscado posibles causas de error en el modelo y en las ecuaciones utilizadas para la descripción de estos sistemas.

Es bien conocido que la densidad de este tipo de mezclas (alcano + agua) es muy

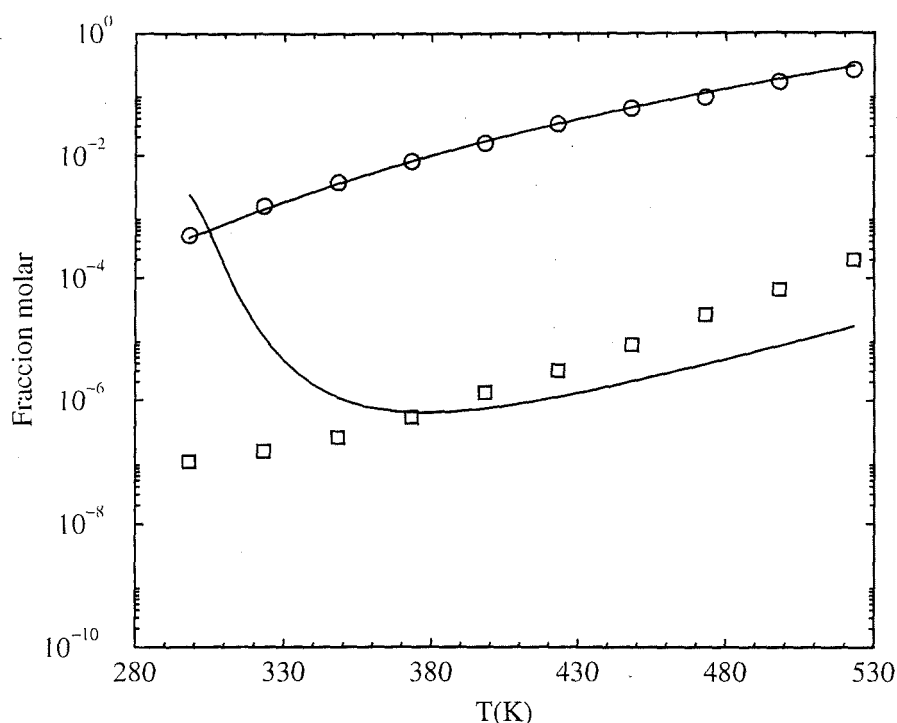


Figura 5.61: Solubilidades mutuas en n-octano(1) + agua(2). Los símbolos representan los resultados experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la *Soft-SAFT* para la solubilidad del agua y del n-octano.

elevada en las regiones líquidas del sistema, especialmente a bajas temperaturas [50]. Por esta razón existe la posibilidad de sobrepasar el rango de densidades en el que algunas funciones de la densidad reducida están definidas, como la energía libre de Helmholtz del fluido de referencia [86], la función de distribución de pares de esferas de Johnson *et al.* [44] y la integral de asociación de Müller y Gubbins [83] del fluido Lennard-Jones.

La energía libre de Helmholtz propuesta por Johnson *et al.* [86] no contiene el límite de esfera dura en el rango de densidades altas. Por ello se ha utilizado la ecuación de Kolafa y Nezbeda [87] para el fluido de Lennard-Jones. Esta ecuación, comentada en el capítulo 2 de esta memoria, contiene explícitamente el comportamiento del fluido de esfera dura a condiciones de altas densidades. Esto permite utilizarla a esas condiciones termodinámicas con confianza. Kraska y Gubbins [50] han sugerido que la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones evaluada a la distancia de contacto, obtenida por Johnson *et al.* [44], se puede extrapolar linealmente con la pendiente de la función en el punto correspondiente a la máxima densidad correlacionada. Müller y Gubbins [83] también han demostrado que esto es posible para el caso de la integral de asociación.

La figura 5.52(b) muestra los resultados obtenidos mediante la *Soft-SAFT* al introducir los cambios anteriormente mencionados. Se han vuelto a representar los resultados de la SAFT original por comparación [240] (ver leyenda de la figura). La solubilidad mutua de ambos componentes, como funciones de la temperatura, exhiben el mismo comportamiento que en las figuras anteriores. El mínimo de la solubilidad del n-hexano se predice de nuevo y

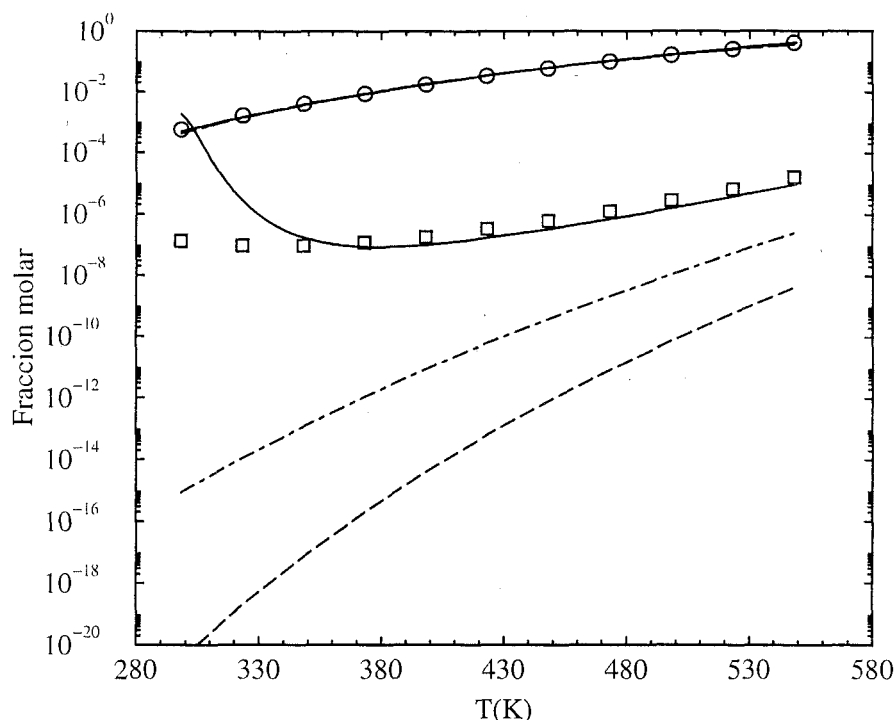


Figura 5.62: Solubilidades mutuas en el sistema n-decano(1) + agua(2). Los símbolos son los datos experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la *Soft-SAFT* para la solubilidad del agua y del n-decano. Las discontinuas son los resultados de la SAFT original para la solubilidad del n-decano utilizando las reglas de mezcla vdW (inferior) y PHC (superior).

el comportamiento anómalo de la curva a bajas temperaturas continua existiendo. Puesto que las ecuaciones de la *Soft-SAFT* son correctas, como se ha comprobado al introducir los cambios anteriores, es posible que el modelo no sea adecuado.

También se ha estudiado el comportamiento de las mezclas n-octano(1) + agua(2) y n-decano(1) + agua(2). Como se ha mencionado anteriormente, se ha supuesto que el valor del parámetro ξ_{12} es transferible a otras mezclas de la serie. Esto permite *predecir* las solubilidades mutuas de los n-alcenos y del agua sin ningún ajuste adicional. Las figuras 5.53 y 5.54 muestran los resultados obtenidos para los sistemas con n-octano y n-decano respectivamente. Los símbolos son los datos experimentales [237, 240] y las líneas corresponden a las predicciones de la SAFT original [240] (discontinuas) y de la *Soft-SAFT* (continuas). Puesto que para el caso de esta última ecuación las reglas de mezcla PHC no mejoran los resultados, únicamente se presetan los obtenidos mediante las reglas de van der Waals. Las predicciones de la *Soft-SAFT*, como en casos anteriores, mejoran los resultados de la SAFT original. En estas mezclas también se obtiene la presencia del mínimo de la solubilidad, aunque sólo de forma cualitativa. Es interesante destacar que a diferencia de los resultados de Economou y Tsonopoulos [237], las predicciones de la *Soft-SAFT* se ha obtenido sin ningún ajuste adicional de los parámetros moleculares ni de los binarios.

Por último se ha estudiado la mezcla benceno(1) + agua(2). El benceno es un hidrocar-

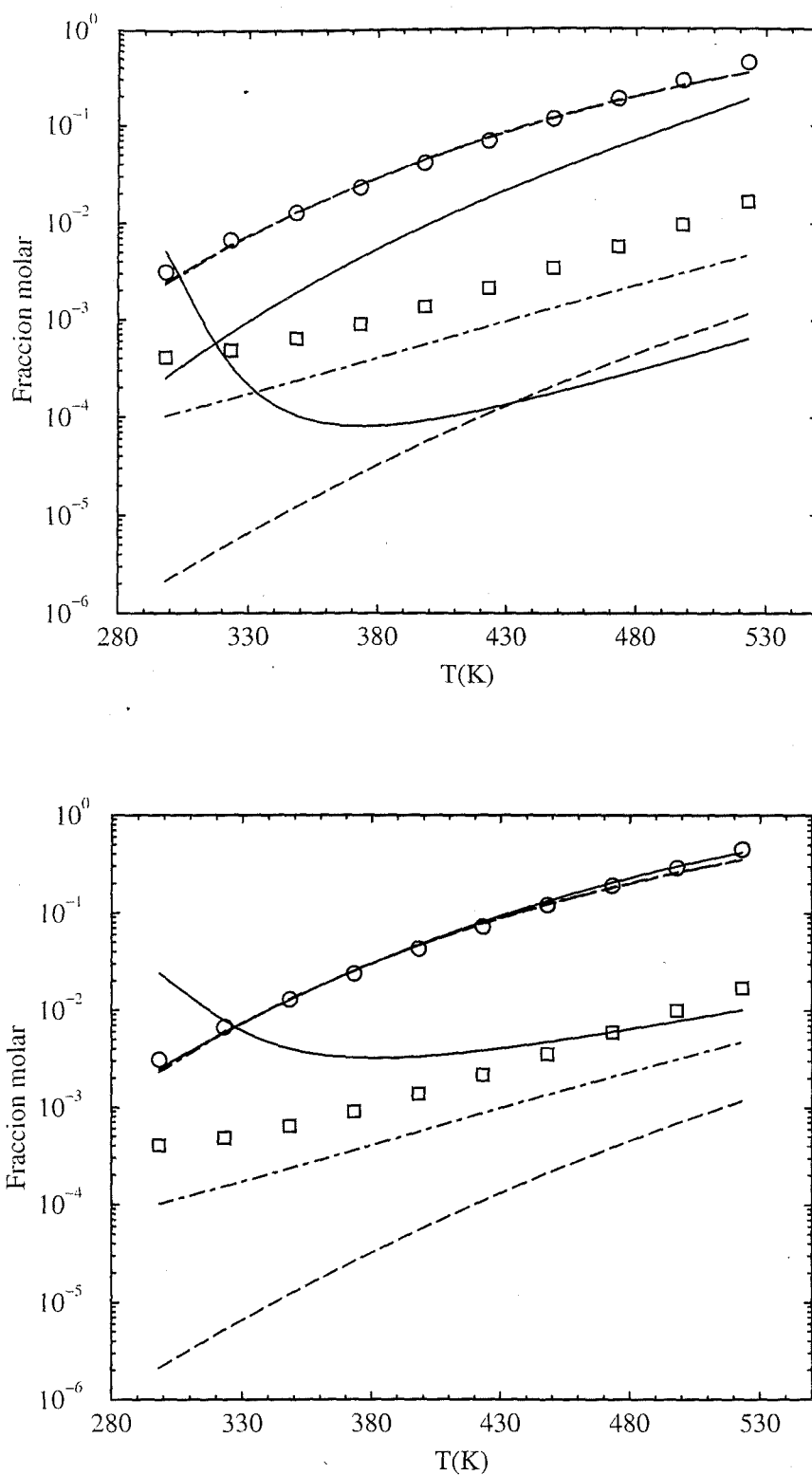


Figura 5.63: Solubilidades mutuas en el sistema benceno(1) + agua(2). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas discontinuas las predicciones de la SAFT original con reglas de mezcla vdW (inferior) y PHC (superior). Las curvas continuas son los resultados de la *Soft*-SAFT con (a) $\xi_{12} = 0.65$ y (b) $\xi_{12} = 0.88$.

buro aromático (anillo) con un momento cuadrupolar eléctrico importante. Aunque estas dos características microscópicas no se tienen en cuenta de manera específica en la teoría, se ha utilizado la *Soft*-SAFT para describir el sistema mediante parámetros moleculares efectivos que implícitamente incluyen estos efectos.

En la figura 5.55(a) se representan los resultados obtenidos al utilizar el valor $\xi_{12} = 0.65$ calculado para la serie de los n-alcenos (líneas continua). Los datos experimentales tomados de la literatura [237, 240] son los símbolos y las curvas discontinuas representan las predicciones de la SAFT original que se han representado por comparación. Como es de esperar, la elección del valor de ξ_{12} no es adecuada para este sistema debido a que la forma y la estructura molecular del benceno es muy diferente a la de los n-alcenos. El valor $\xi_{12} = 0.65$ únicamente tiene en cuenta las interacciones dispersivas entre segmentos hidrocarburo-agua. Por ello se ha ajustado de nuevo el parámetro de interacción binario a la solubilidad experimental del agua en benceno siguiendo el mismo procedimiento de las mezclas anteriores y se ha obtenido el valor $\xi_{12} = 0.88$. Los resultados obtenidos, presentados en la figura 5.56(b), muestran un mejor acuerdo que los de la figura 5.56(a), aunque a bajas temperaturas las predicciones de la *Soft*-SAFT no describen correctamente los resultados experimentales.

5.7 Conclusiones

Se han presentado los resultados obtenidos mediante el uso de la ecuación de estado *Soft*-SAFT para diferentes sistemas estudiados. En primer lugar se ha utilizado la teoría para predecir el comportamiento termodinámico de cadenas homonucleares y heteronucleares asociantes y no asociantes bajo diferentes condiciones. Los resultados obtenidos variando todos los parámetros moleculares de los sistemas estudiados se han comparado con los de simulación molecular llevados a cabo en esta memoria. La comparación entre ambos es excelente en todos los casos y condiciones termodinámicas salvo en las proximidades del límite de bajas densidades, donde se ha comprobado que la *Soft*-SAFT proporciona resultados incorrectos. Este defecto, no inherente a la teoría de perturbaciones termodinámica de Wertheim, se debe a la utilización del primer orden de perturbaciones que no es capaz de describir de forma exacta la estructura de las cadenas. Es decir, a este nivel únicamente se consideran las correlaciones entre pares de segmentos consecutivos. Pese a esto las predicciones de la *Soft*-SAFT del equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones están en excelente acuerdo con los resultados de simulación. Se han obtenido las curvas de coexistencia de los mismos modelos utilizando la *Soft*-SAFT-D, que incorpora un fluido de referencia de dímeros Lennard-Jones en lugar de uno de esferas. Esta versión, que tiene en cuenta de forma más precisa la estructura de la cadena, predice con gran exactitud los resultados de simulación molecular.

Una vez que se ha comprobado que las aproximaciones efectuadas en la teoría son adecuadas para describir la solución exacta del mismo modelo se puede aplicar la ecuación para predecir el comportamiento de sistemas reales. Se ha utilizado la teoría para describir el

equilibrio de fases de varias familias de hidrocarburos (n-alcenos, 1-alcenos y 1-alcenoles). Los valores de los parámetros moleculares se han calculado ajustando la densidad del líquido saturado experimental a lo largo de la curva de coexistencia de cada compuesto y exigiendo la igualdad del potencial químico en las fases líquido y vapor. Las predicciones de la *Soft-SAFT* utilizando los parámetros optimizados están en excelente acuerdo con los resultados experimentales. En el caso de la serie de los n-alcenos, se ha obtenido un conjunto de parámetros transferibles que se expresan en función de la masa molecular de cada compuesto. Este procedimiento permite predecir el equilibrio líquido-vapor de alcenos más largos de la serie de los que no se dispone de información experimental sin ningún tipo de ajuste adicional. Utilizando los valores óptimos de los parámetros obtenidos se ha calculado el equilibrio de fases de mezclas binarias y ternarias de n-alcenos. La comparación entre resultados experimentales y teóricos es excelente en todos los casos. Para las mezclas ternarias estudiadas se ha comprobado que la *Soft-SAFT* predice con gran exactitud, no sólo la forma de las curvas de coexistencia de todos los sistemas, sino también las *tie lines* del equilibrio líquido-vapor.

Se han utilizado las ecuaciones derivadas en este trabajo para describir cadenas ramificadas de esfera dura con campo medio (SAFT-B) bajo condiciones supercríticas y el equilibrio de fases de isómeros puros. Los resultados muestran que la SAFT-B es capaz de predecir cualitativamente los datos de simulación existentes en la literatura para la presión: disminución de su valor conforme aumentan las ramificaciones presentes en las cadenas que forman el sistema. Se ha observado el mismo comportamiento para el potencial químico de exceso como función de la densidad. Estos resultados se han utilizado para obtener el equilibrio de fases de cadenas ramificadas puras. La SAFT-B predice una curva de coexistencia desplazada hacia temperaturas y densidades inferiores respecto a la de cadenas lineales conforme aumenta el número de puntos de articulación en las moléculas. Las diferencias entre ambos diagramas de fases son muy pequeñas, lo que confirma que las propiedades volumétricas de isómeros son muy similares. Para verificar si la SAFT-B describe las diferencias existentes entre propiedades de isómeros reales se ha estudiado la temperatura crítica de los primeros alcenos ramificados. Los resultados muestran que la ecuación de estado propuesta en este trabajo predice cualitativamente los datos experimentales tomados de la literatura, aunque el modelo propuesto es demasiado simplificado para predecir cuantitativamente las diferencias observadas en el laboratorio.

Se ha aplicado la *Soft-SAFT* para predecir el comportamiento crítico de mezclas binarias n-butano + n-alceno y metano + n-alceno. Para obtener las propiedades de interés se han considerado dos conjuntos de parámetros moleculares, los optimizados (obtenidos en la sección 5.2) y los escalados a las temperatura y presión críticas de los componentes puros. Utilizando ambos conjuntos, y sin ningún ajuste adicional, se ha demostrado que la *Soft-SAFT* predice con gran exactitud la forma de las líneas críticas de todas las mezclas binarias estudiadas. El acuerdo entre resultados experimentales y predicciones de la ecuación es excelente cuando se utilizan los parámetros escalados. Las predicciones de la *Soft-SAFT* indican que todas las mezclas n-butano + n-alceno y las primeras de la serie

metano + n-alcano (hasta el sistema metano + n-pentano) presentan un comportamiento tipo I, como ocurre experimentalmente. Se ha estudiado con detalle el diagrama de fases de la mezcla metano + n-hexano que presenta un comportamiento tipo V. El acuerdo entre teoría y experimentos es excelente y la teoría predice la existencia de temperaturas críticas finales de mezcla, tal y como se observa experimentalmente.

Se han utilizado los resultados anteriores para localizar la posición de puntos tricríticos de mezclas binarias de cadenas en sus diagramas termodinámicos. Se han estudiado dos sistemas diferentes, una mezcla binaria modelo segmento + cadena Lennard-Jones y otra metano + pseudoalcano. El punto tricrítico se ha obtenido, en los dos casos al encontrar el punto de intersección de las líneas de puntos críticos finales superiores e inferiores de las mezclas variando la longitud de cadena y el peso molecular del segundo componente. Como es de esperar los exponentes tricríticos obtenidos mediante la *Soft-SAFT* están en excelente acuerdo con las predicciones de otras teorías clásicas.

Por último, se ha estudiado con detalle la solubilidad mutua de hidrocarburos y agua en sus mezclas binarias mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT*. La ventaja de utilizar esta versión frente a otras como la SAFT original es que la primera proporciona una descripción más realista de las interacciones atractivas y repulsivas entre segmentos a través del potencial Lennard-Jones. Se han considerado los sistemas n-hexano, n-octano, n-decano y benceno + agua. En todos los casos el acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados experimentales es notable y superior al de la SAFT original. En concreto, la *Soft-SAFT* es capaz de predecir cualitativamente la existencia del mínimo de la solubilidad de los hidrocarburos en agua. Este resultado, único de esta versión, no se puede obtener mediante ecuaciones de estado tradicionales ni con la SAFT original. Es probable que esta última ecuación no describa correctamente este comportamiento debido al modelo utilizado para el fluido de referencia. Pese a todo ello la *Soft-SAFT* no predice correctamente el comportamiento de las curvas de solubilidad a bajas temperaturas, en las proximidades del punto triple del agua pura. Esta deficiencia no es inherente a la ecuación de estado en sí misma, sino al modelo utilizado para describir el agua. Este modelo no contiene explícitamente las interacciones electrostáticas de largo alcance dipolo-dipolo de las moléculas de agua. Esta interacción, junto con las fuerzas de asociación, son esenciales para la descripción detallada de esta región del diagrama de fases.

Capítulo 6

Modelización de materiales adsorbentes mediante Monte Carlo y teoría funcional de la densidad

Este capítulo de la tesis se ha dedicado al estudio de materiales adsorbentes capaces de separar selectivamente determinadas mezclas de hidrocarburos de gran interés industrial. Al igual que en el resto del trabajo, se han aplicado las técnicas de la mecánica estadística (modelado molecular) para resolver los modelos propuestos.

La sección 6.1 de este capítulo se dedica al estudio de la separación de etano y etileno a través de nuevos adsorbentes mediante simulación molecular. El resto del capítulo se centra en la caracterización de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la adsorción de nitrógeno. En la sección 6.2 se estudia la dependencia de las isothermas de adsorción con los diferentes tamaños de poro que posee la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando teoría funcional de la densidad. Estos resultados se usan en la sección 6.3 para obtener y analizar la función de distribución de tamaños de poros del material adsorbente. Por último se presentan las conclusiones más relevantes de los resultados obtenidos en la sección 6.4.

6.1 Separación de mezclas etano/etileno utilizando adsorción selectiva en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada

La separación de olefinas y parafinas constituye uno de los procesos de separación más importantes llevados a cabo en la industria química y petroquímica de todo el mundo [103, 241]. Las mezclas olefinas/parafinas se suelen producir durante la rotura o *cracking* térmico y/o catalítico de hidrocarburos [102]. El método tradicional utilizado a nivel industrial para separar en componentes puros estos sistemas es la destilación fraccionada [103, 104, 241]. Este procedimiento, útil para separar otras mezclas de interés industrial, no es el más efectivo en sistemas como etano/etileno y propano/propileno, en los que la volatilidad relativa es muy pequeña en un amplio rango de condiciones termodinámi-

cas, aunque en la práctica es el método que se utiliza. Esto hace que la separación sea muy costosa desde el punto de vista energético y económico, especialmente si se desea una pureza elevada en los componentes puros [106,107]. Las separaciones etano/etileno y propano/propileno se llevan a cabo fundamentalmente para obtener olefinas puras que se utilizan con posterioridad como monómeros para la producción de polietileno y polipropileno respectivamente. Estas reacciones de polimerización requieren una pureza muy alta para que el coste en la producción de polímeros sea rentable. Por todo ello se hace imprescindible la búsqueda de tecnologías alternativas que reduzcan los costes económicos globales de la separación de hidrocarburos.

Uno de los procesos alternativos más prometedores de los últimos años para la separación de mezclas es la utilización de materiales adsorbentes porosos. La adsorción se suele usar como procedimiento de separación selectiva de pequeñas cantidades de uno de los componentes debido a las diferentes afinidades de las moléculas frente a una superficie sólida. La mayoría de los adsorbentes disponibles comercialmente no poseen una selectividad importante para mezclas olefinas/parafinas, aunque es posible diseñar específicamente, mediante la adición de agentes complejos en su superficie, nuevos materiales con selectividades completamente diferentes. De hecho, la búsqueda de nuevos adsorbentes para la separación de este y otros tipos de mezclas ha generado un considerable interés científico en los últimos años.

La posibilidad de formación de complejos π entre ciertos metales y los enlaces insaturados existentes en las olefinas constituye una de las alternativas más interesantes en la actualidad [119]. Los enlaces formados a través de complejos π suelen ser más fuertes que las fuerzas de van der Waals, lo que permite una separación efectiva. Al mismo tiempo son lo suficientemente débiles como para que se puedan romper al cambiar las condiciones termodinámicas de trabajo (aumento de la temperatura y/o disminución de la presión). Recientemente, Yang y Kikkinides [124] y Yang y Foldes [125] han llevado a cabo una serie de experimentos de adsorción de olefinas y parafinas en nuevos materiales adsorbentes basados en complejos π . Estos autores han utilizado γ - Al_2O_3 con una gran área superficial sobre la que se ha llevado a cabo una dispersión espontánea de una monocapa de iones metálicos, como Ni^{2+} y Cu^+ . Yang y sus colaboradores [124, 125] han encontrado que estos nuevos materiales adsorbentes son capaces de separar este tipo de mezclas con bajo coste y una alta selectividad, lo que hace de ellos unos candidatos ideales.

En esta parte del trabajo se ha propuesto un modelo molecular sencillo para el estudio de la adsorción de etano y etileno en γ - Al_2O_3 y CuCl/γ - Al_2O_3 . Este modelo representa el material poroso mediante una única geometría y tamaño de poro efectivo que es capaz de predecir el comportamiento de las isotermas de adsorción de etano y etileno. El modelo se ha resuelto mediante simulación molecular y los resultados obtenidos se han comparado con los datos experimentales tomados de los trabajos de Yang y sus colaboradores [124, 125]. Para más detalles ver los trabajos de Blas *et al.* [242-244].

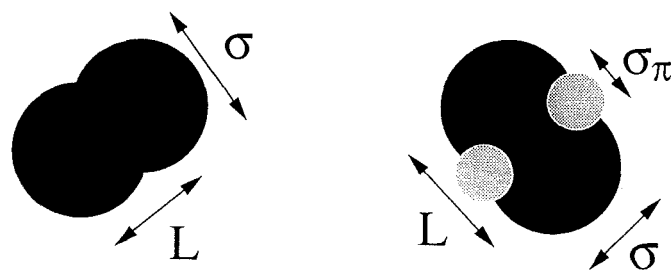


Figura 6.1: Vista bidimensional de las moléculas de etano y etileno. Los círculos mayores representan las esferas Lennard-Jones de diámetro σ y energía de dispersión ϵ/k_B . En el caso de la molécula de etileno, los círculos menores representan puntos asociantes de diámetro σ_π y energía de interacción ϵ_π/k_B que modelan los enlaces π entre el enlace doble y los iones de cobre sobre la superficie del adsorbente.

6.1.1 Modelos de etano, etileno y alúmina

Modelo molecular del fluido

Las moléculas de etano y etileno que forman el fluido se han descrito mediante el modelo de átomos unidos, es decir, los grupos CH_3 y CH_2 del etano y del etileno se consideran como unidades de interacción únicas, tal y como se indica en la figura 6.1. Este tipo de modelo es similar al empleado en el capítulo anterior para describir el comportamiento de hidrocarburos mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT*. Las fuerzas de dispersión, atractivas y repulsivas, entre dos unidades de interacción de diferentes moléculas se han descrito mediante el potencial de interacción Lennard-Jones:

$$\phi_{ff}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

donde r es la distancia entre los centros de las esferas Lennard-Jones de diferentes moléculas. Los valores de los parámetros moleculares, el tamaño de los átomos unidos, σ_{ff} , y la energía de dispersión, ϵ_{ff}/k_B , se han tomado del trabajo de Jorgensen *et al.* [245]. Además de σ_{ff} y ϵ_{ff}/k_B es preciso conocer la longitud de enlace $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, en el caso del etano y $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en el del etileno. Los valores de estas longitudes también se han tomado de Jorgensen *et al.* [245]. Los valores de todos los parámetros se muestran en la tabla 6.1.

Compuesto	$\sigma_{ff}(\text{\AA})$	$\epsilon_{ff}/k_B(K)$	$L(\text{\AA})$
etano	3.775	104.15	1.53
etileno	3.850	70.44	1.34
O^{2-}	3.030	108.46	-

Tabla 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.

Modelado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que pertenece a la familia de las alúminas de transición, es ampliamente utilizada como material catalítico y como adsorbente [246, 247]. Este tipo de sustancias, que presentan defectos, son sólidos metaestables formados a partir de hidróxido de sodio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) al calentarse por encima de los cientos de grados de temperatura. Este material, en contacto con el aire, se descompone en un óxido con un conjunto de microporos y con un área superficial de cientos de metros cuadrados por gramo. Al aumentar la temperatura por encima de los 1100°C se producen nuevas transformaciones en el sólido, con cambios en la estructura de las partículas primarias y un colapso de la forma estructural porosa, perdiendo la mayor parte de su área superficial interna y en última instancia, produciendo una estructura cristalina extremadamente dura que constituye el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Las dimensiones de los microporos del material poroso obtenido al final del proceso vienen determinadas por el empaquetamiento de las partículas primarias (cristales). Los microporos y mesoporos son los espacios libres entre las partículas primarias que tienen dimensiones del orden de 10-100 Å. Los tamaños de los macroporos están directamente relacionados con los de los aglomerados de partículas primarias [248, 249].

A pesar de la importancia y el interés por la adsorción, catálisis y la determinación de la estructura de la superficie de las alúminas existe aun hoy en día un conocimiento limitado sobre la naturaleza real de la superficie de estos materiales. En realidad, la estructura superficial de las alúminas es extremadamente complicada debido esencialmente a su carácter amorfo y a la presencia de defectos, pudiéndose encontrar hasta cinco tipos diferentes de configuraciones de grupos OH^- en su superficie.

Existen varios estudios teóricos, experimentales y de simulación molecular que han intentado explicar la estructura de las alúminas. Lippens [250] ha realizado un estudio extensivo cristalográfico de las estructuras de este tipo de materiales. Según Lippens pueden existir varias modificaciones cristalográficas de Al_2O_3 , de las que $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las más importantes. Los iones de oxígeno se distribuyen en capas apiladas en una estructura cúbica compacta (f.c.c., red centrada en las caras) en la que los iones de aluminio, Al^{3+} , se distribuyen en las posiciones intersticiales octaédricas y tetraédricas existentes entre los iones O^{2-} . En el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esta ordenación cúbica es bastante regular, mientras que para $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menos ordenada. Estos dos tipos de alúminas exponen preferencialmente caras de la red f.c.c. diferentes: la (111), en el caso de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y (100) o (110) en la de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Existen discrepancias en la literatura acerca de la cara que expone esta última, (100) o (110). La principal conclusión de Lippens [250] sobre la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es que expone preferencialmente la cara (100). Paralelamente, Peri [251-253] ha desarrollado un modelo muy simplificado de superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deshidroxilizadas y parcialmente deshidroxilizadas, basado en estudios de difracción de rayos-X y electrones, en el que la alúmina exhibe la cara (100) de la estructura f.c.c. Por otro lado, Knozinger y Ratnasany [254] han propuesto un modelo diferente al de Peri en el que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta ambas caras, (100) y (110). Más recientemente, otros autores [255-257] han

llevado a cabo simulaciones moleculares mediante la técnica de dinámica molecular para comprender la estructura compleja de la superficie de este material poroso amorfo. Para ello han utilizado un potencial de interacción aditivo por pares del tipo Pauling junto con un término coulombico y un potencial estérico puramente repulsivo. Han demostrado que todas las configuraciones finales de equilibrio de las simulaciones moleculares exhiben una estructura muy compacta, altamente ordenada y con simetría cúbica.

En esta memoria se han utilizado las conclusiones generales de todos estos trabajos para modelar de la forma más simplificada posible la estructura de los poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los de alúmina activada con iones Cu^+ ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este último material difiere respecto del primero en la presencia de una monocapa de moléculas de cloruro de cobre químicamente unida a la alúmina *desnuda*. Los detalles del modelado se comentan al final de esta sección.

Cada poro individual está caracterizado mediante un poro cilíndrico estructurado con esferas Lennard-Jones, es decir, que en el cálculo del potencial de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie del material adsorbente se ha tenido en cuenta de manera explícita la presencia de los diferentes átomos o iones que forman la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este procedimiento se diferencia del utilizado en otros muchos trabajos en la literatura en el que se usan potenciales sólido-fluido integrados, del tipo propuesto por Steele [258]. Este potencial, aunque más económico computacionalmente hablando, no contiene información sobre la estructura *rugosa* de la superficie sólida. Las esferas Lennard-Jones del material poroso se encuentran ordenadas de manera que la cara más interna del cilindro expone la cara (100) de una estructura cúbica compacta. Estas esferas, que representan los iones de oxígeno presentes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, forman una estructura cúbica empaquetada en capas. La densidad de iones de oxígeno en el material poroso, $52 \text{ O}^{2-} \text{ iones/nm}^3$, se ha tomado del trabajo de Cascarini *et al.* [259]. Estos autores han estudiado experimentalmente y mediante simulación molecular la adsorción de diferentes sustancias en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La cara (100) de la superficie interna de los cilindros se modela como una red cuadrada de lado $d=3\text{\AA}$, de modo que los iones de oxígeno ocupan los nudos de la red. El resto de capas cilíndricas internas concéntricas que forman el poro se encuentran separadas entre sí una distancia $\Delta=2.125\text{\AA}$, de modo que se reproduce la densidad de iones O^{2-} [259] (ver figura 6.2).

Cada poro contiene un número de esferas Lennard-Jones suficientes, tanto en la dirección radial como a lo largo del eje del cilindro, como para que las interacciones entre las moléculas adsorbidas y los últimos iones de oxígeno del poro (los que se encuentran en la capa más alejada del eje del cilindro) sean despreciables. Esto se consigue haciendo que la distancia entre una partícula adsorbida y cualquier ion del poro sea de al menos $5\sigma_{sf}$, donde σ_{sf} es el diámetro Lennard-Jones entre ambas esferas. El diámetro del poro se ha definido como la distancia entre el centro de las esferas Lennard-Jones diametralmente opuestas de la cara más interior del cilindro.

Para completar el modelado de los poros cilíndricos es preciso conocer los parámetros moleculares de las esferas Lennard-Jones que representan los iones O^{2-} , esto es, el tamaño

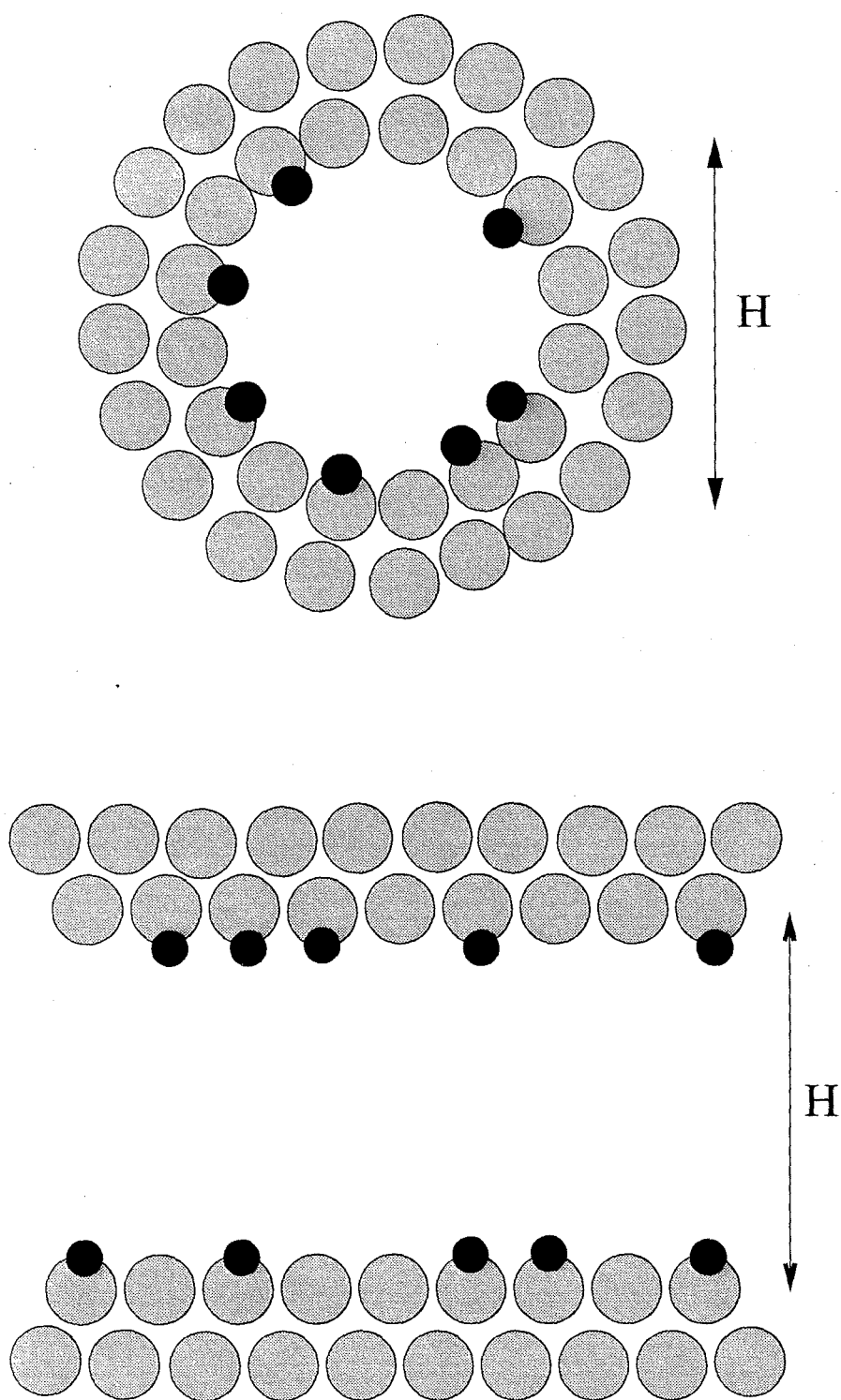


Figura 6.2: Vista bidimensional de las moléculas de etano y etileno. Los círculos mayores representan las esferas Lennard-Jones de diámetro σ y energía de dispersión ϵ/k_B . En el caso de la molécula de etileno, los círculos menores representan puntos asociantes de diámetro σ_π y energía de interacción ϵ_π/k_B que modelan los enlaces π entre el enlace doble y los iones de cobre sobre la superficie del adsorbente.

de segmento, σ_{ss} , y la energía de dispersión, ϵ_{ss}/k_B . Cascarini *et al.* [259] han obtenido los valores de estos parámetros para el caso de iones de oxígeno presentes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los experimentos llevados a cabo por estos autores a bajas presiones permiten obtener información del potencial de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida. El cálculo del coeficiente del virial de adsorción, directamente relacionado con la constante de la ley de Henry, permite determinar los valores de los parámetros de interacción sólido-fluido al comparar los coeficientes calculados y los experimentales. Una vez obtenidos éstos, han utilizado las reglas de Lorentz-Berthelot para calcular los parámetros sólido-sólido que caracterizan el material adsorbente (σ_{ss} y ϵ_{ss}/k_B). Estos valores, mostrados en la tabla 6.1, son los que se han utilizado en esta memoria. Al igual que en el trabajo de Cascarini *et al.* [259], no se han considerado explícitamente las interacciones entre las moléculas adsorbidas y los iones Al^{3+} . La adsorción en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está principalmente determinada por la presencia de los iones de oxígeno. Por lo tanto es de esperar que los parámetros sólido-fluido reflejen implícitamente la existencia de los iones Al^{3+} .

El modelo utilizado para describir la adsorción de moléculas de etileno en alúmina activada con iones de cobre es similar al de la alúmina desnuda. La presencia de las moléculas de CuCl se ha modelado colocando puntos asociantes, que interaccionan mediante el potencial de pozo cuadrado, sobre los iones de oxígeno en la capa más interna del poro cilíndrico. Estos puntos asociantes están situados a una distancia igual a $0.5\sigma_{ss}=1.515\text{\AA}$ de la pared, esto es, introducidos parcialmente en la superficie, con un tamaño dado por $\sigma_\pi=0.2\sigma_{ff}$ y una energía de interacción $\epsilon_\pi=1400\text{K}$. El potencial de interacción de asociación entre un ion de Cu^+ y un doble enlace de una molécula de etileno se puede expresar matemáticamente como:

$$\phi_\pi^{SW} = \begin{cases} -\epsilon_\pi & \text{si } r_{AB} \leq \sigma_\pi \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (6.2)$$

donde r_{AB} es la distancia entre un punto asociante que modela un ion de cobre y el doble enlace de una molécula de etileno. La geometría y la posición de los puntos asociantes colocados sobre la superficie del poro permiten que las moléculas de etileno puedan formar los enlaces π observados experimentalmente. El valor de ϵ_π se ha obtenido a partir del calor isostérico de adsorción a bajas presiones [124]. Este modo de modelar los puntos asociantes sobre superficies porosas se ha utilizado con éxito en otros trabajos de simulación molecular en los que Gubbins y sus colaboradores han estudiado la adsorción de cadenas asociantes y agua en carbonos activados [260–263]. Es importante destacar que las interacciones con los iones de cobre únicamente involucran moléculas de etileno lo suficientemente próximas a la superficie y con la orientación adecuada. La densidad superficial de puntos asociantes, 5.78 puntos/nm^2 , se ha obtenido del valor experimental de la cantidad de iones dispersados durante el proceso de dopado [122]. Este valor indica que las moléculas de CuCl forman una monocapa distribuida sobre la alúmina ocupando un 63% de su superficie aproximadamente. La distribución de puntos asociantes sobre la superficie del adsorbente es aleatoria, aunque es posible que los iones de cobre se encuentren distribuidos

Interacción	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	σ_{ff}	ϵ_{sf}/k_B	σ_{ff}	ϵ_{sf}/k_B
etano- O^{2-}	3.4025	95.0	3.4025	48.5
etileno- O^{2-}	3.4400	98.0	3.4400	87.0

Tabla 6.2: Valores de los parámetros moleculares de las interacciones de dispersión sólido-fluido entre etano y etileno y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y alúmina activada ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

concentrados en determinados puntos activos de la alúmina [264].

Interacciones sólido-fluido

Para evaluar las interacción de dispersión, tanto atractivas como repulsivas, entre las esferas que representan diferentes grupos de átomos de las moléculas en el interior del poro y los iones de oxígeno de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha utilizado el potencial de Lennard-Jones:

$$\phi_{sf}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{sf} \left[\left(\frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^6 \right] \tag{6.3}$$

donde r es la distancia entre la esfera Lennard-Jones que se encuentra en el interior del poro y el ion de oxígeno, σ_{sf} es el tamaño de segmento y ϵ_{sf}/k_B la energía de dispersión asociados a la interacción sólido-fluido. Para calcular la energía de interacción total entre una molécula situada en el interior del poro y el adsorbente se han sumado todas las contribuciones de los átomos unidos que forman la molécula y de los iones de oxígeno. Los valores de los parámetros sólido-fluido dependen de la molécula adsorbida y se presentan en la sección siguiente.

En el caso de la adsorción de moléculas de etileno en alúmina activada con iones Cu^+ ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), además de las interacciones de dispersión entre las esferas que representas los grupos químicos del etileno, se ha tenido en cuenta la interacción específica entre el doble enlace de esta molécula y los iones de cobre existentes sobre la superficie. Para ello se han colocado dos puntos asociantes, que interaccionan mediante un potencial de pozo cuadrado, en la línea perpendicular al eje de simetría de la molécula (ver figura 6.1). Este potencial viene dado por la ecuación 6.2. Los valores de los parámetros moleculares utilizados son los mismos que los definidos previamente para las moléculas de etileno.

6.1.2 Adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se han realizado simulaciones moleculares en el colectivo gran canónico Monte Carlo (GCMC) para resolver el modelo propuesto en la sección anterior. El colectivo GCMC, comentado en el capítulo 4 de esta memoria, permite obtener el comportamiento termodinámico del etano y etileno en el interior de los materiales porosos estudiados a temperatura, volumen y potencial químico constantes. En las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se han realizado los siguientes movimientos Monte Carlo: desplazamiento, rotación, inserción y destrucción de moléculas. La proporción de estos movimientos, un 90% de

intentos de desplazamiento y rotación, y un 10% de intentos de inserción y/o destrucción. permite obtener las propiedades del sistema de forma óptima. En el caso de presiones elevadas se ha aumentado el porcentaje de los últimos movimientos para conseguir una equilibración más rápida del sistema.

En todas las simulaciones llevadas a cabo se ha reemplazado el potencial químico por la actividad absoluta, z , que se define mediante la relación:

$$z = \frac{\exp(\mu/k_B T)}{\Lambda^3} \quad (6.4)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie que incluye las contribuciones de los grados de libertad traslacionales y orientacionales de las moléculas de etano y etileno.

Se han utilizado condiciones de contorno periódicas y la convención de la mínima imagen a lo largo del eje de simetría del cilindro. Las interacciones de dispersión entre las moléculas en el interior del poro y los iones de la alúmina se han cortado a $r_c = 5\sigma_{ff}$. No se han aplicado correcciones de largo alcance en este caso debido a la complicación matemática. Sin embargo se ha comprobado que el error cometido al despreciar esta contribución es inferior al 1% en el caso de un fluido homogéneo. Es de esperar que la corrección en el caso del poro sea inferior y por tanto despreciable.

En todos los casos se han obtenido del orden de $5 \cdot 10^5$ configuraciones hasta alcanzar el equilibrio del sistema. Después del proceso de equilibración se han utilizado las siguientes 10^6 configuraciones para obtener las propiedades de equilibrio, de forma similar a como se ha llevado a cabo en la sección 5.1 de esta tesis. En el caso de la adsorción de etileno en alúmina activada, en la que se producen asociaciones entre los puntos asociantes de las moléculas y los iones de cobre, se han considerado simulaciones de mayor longitud para asegurar la correcta equilibración del sistema. Se ha comprobado que la razón entre la energía de asociación de los enlaces π , ϵ_π y la energía térmica disponible en el sistema, $k_B T$, es inferior a 5. Este valor se encuentra dentro del rango que justifica la utilización de un código Monte Carlo con los movimientos anteriormente descritos.¹

Para obtener las isothermas de adsorción de etano y etileno en alúmina y comparar las predicciones del modelo con los resultados experimentales [124, 125] es preciso conocer la relación entre la actividad absoluta y la presión en el seno del fluido. En este trabajo se ha utilizado la relación del gas ideal:

$$P = k_B T z \quad (6.5)$$

Se ha comprobado la validez de esta aproximación calculando el segundo coeficiente del virial del etano y etileno a las condiciones termodinámicas de presiones y temperatura estudiadas. La contribución del segundo coeficiente del virial a la presión es siempre

¹En sistemas fuertemente asociantes los movimientos normalmente utilizados en Monte Carlo no son suficientes para equilibrar el sistema debido al elevado valor de la energía de asociación, que genera configuraciones metaestables de larga duración. Esto produce una violación del principio de balance detallado que únicamente se puede resolver mediante técnicas especiales, como el método de *orientational bias* [265].

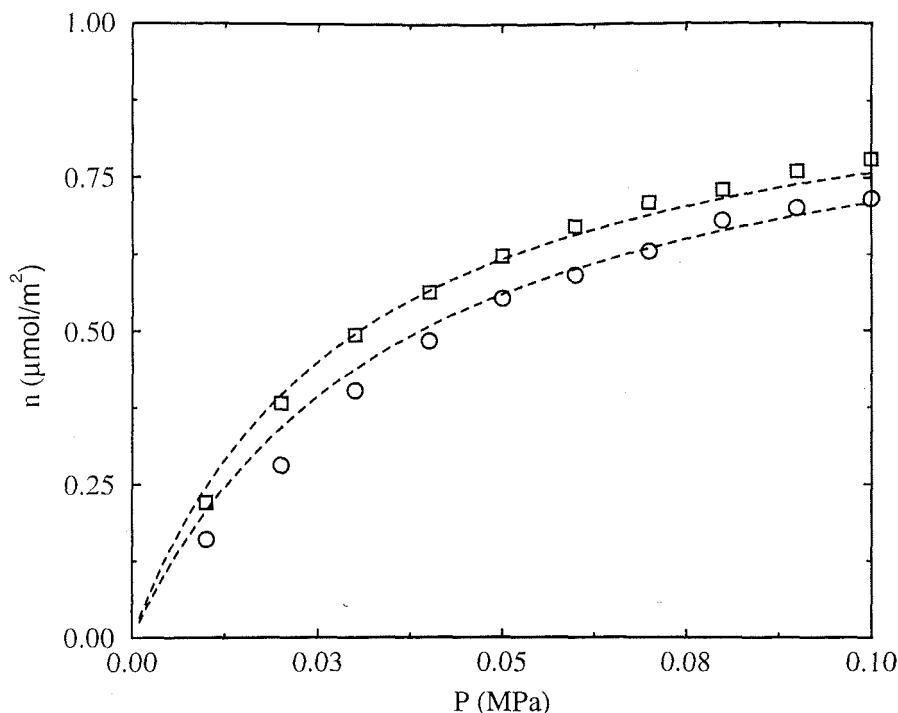


Figura 6.3: Isotermas de adsorción de etano y etileno puros en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=333\text{K}$. Los símbolos representan los resultados de simulación (círculos etano y cuadrados etileno) y las curvas discontinuas son los resultados experimentales.

inferior al 1% en todos los casos.

Isotermas de adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tal y como se ha mencionado anteriormente en esta sección se ha utilizado un modelo simplificado de material poroso representado mediante un único poro cilíndrico con diámetro fijo. El valor del tamaño del poro, $H=11\text{\AA}$, se ha elegido para que el modelo reproduzca la forma de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente por Yang y Foldes [125]. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material poroso amorfo que posee diferentes geometrías y tamaños de poros que van desde los microporos a los mesoporos y cuya función de distribución de tamaños no se conoce con precisión.

Se han realizado simulaciones moleculares en el colectivo gran canónico Monte Carlo para obtener las isotermas de adsorción de etano y etileno puros en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=333\text{K}$. Para ello es necesario conocer los valores de los parámetros moleculares del potencial de interacción sólido-fluido. Puesto que las interacciones etano-alúmina y etileno-alúmina son fuerzas de dispersión (atracción y repulsión), la adsorción viene determinada por los valores de σ_{sf} y ϵ_{sf}/k_B para cada sustancia. En todo este trabajo se ha utilizado $\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2$. Para el caso de la energía de dispersión, ϵ_{sf}/k_B , se ha usado la regla de Berthelot, $\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ff}}$, para etano y etileno, cuyos valores son en este caso 106.28 y 87.41K respectivamente. Los resultados de simulación muestran que estos valores proporcionan una adsorción demasiado alta, para el caso del etano, y demasiado baja para

el etileno. Por esta razón se ha decidido cambiar los valores de ϵ_{sf}/k_B para mejorar el acuerdo entre resultados de simulación y datos experimentales. Los valores obtenidos, 95 y 98K para el etano y el etileno respectivamente, describen el comportamiento observado experimentalmente en todo el rango de presiones estudiadas (tabla 6.2).

La figura 6.3 muestra las isotermas de adsorción de los componentes puros para el etano y el etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=333\text{K}$. Los símbolos representan los resultados obtenidos mediante simulación molecular y las líneas discontinuas son los datos experimentales tomados de la literatura [125]. La adsorción de etileno es mayor que la del etano a las mismas condiciones termodinámicas, probablemente debido a que los dobles enlaces de las olefinas forman complejos π con grupos químicos activos presentes en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como se puede observar el acuerdo entre resultados de simulación y datos experimentales es excelente en todo el rango de condiciones. Existen pequeñas desviaciones entre ambos resultados en las dos isotermas de adsorción probablemente debidas a la presencia de defectos sobre la superficie (iones Al^{3+} , grupos OH^- , etc.) que no se han tenido en cuenta explícitamente en el modelo. En el caso del etileno este desacuerdo también puede ser debido al hecho de que no se ha modelado el momento cuadrupolar que posee esta molécula. En cualquier caso, los resultados de simulación se encuentran dentro de un 5% de error respecto a los datos experimentales.

Adsorción de etano y etileno en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se han obtenido, del mismo modo que en el caso anterior, las isotermas de adsorción del etano y etileno puros en alúmina activada con iones de Cu^+ ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La temperatura y las presiones estudiadas son las mismas que para el caso de la adsorción en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La presencia de las moléculas de CuCl producen dos efectos fundamentales en el modelo considerado anteriormente. En primer lugar, se produce una disminución del volumen disponible en el interior del material. Esto significa que el tamaño medio efectivo utilizado en las simulaciones moleculares debe ser inferior. En segundo lugar, la energía de dispersión sólido-fluido disminuye debido a un efecto de apantallamiento producido por la presencia de las moléculas de CuCl sobre la superficie. Puesto que la alúmina está cubierta por una monocapa de estas moléculas es de esperar que la reducción del diámetro medio utilizado en las simulaciones sea del orden de $\sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{Cl}}$, es decir, de los diámetros de los iones de cobre y cloro. Por lo tanto se ha utilizado un diámetro de poro inferior, $H=8\text{\AA}$, para modelar $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El segundo efecto producido por el dopado con moléculas de cloruro de cobre se ha tenido en cuenta disminuyendo las energías de dispersión sólido-fluido del etano y el etileno ($\epsilon_{sf}/k_B=48.5$ y 87K respectivamente) para de este modo obtener un acuerdo aceptable con los datos experimentales [124] (tabla 6.2).

Las isotermas de adsorción de etano y etileno puros en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la figura 6.4. Los símbolos son los resultados de simulación y las líneas discontinuas representan los datos experimentales tomados de la literatura [124]. Como se puede ob-

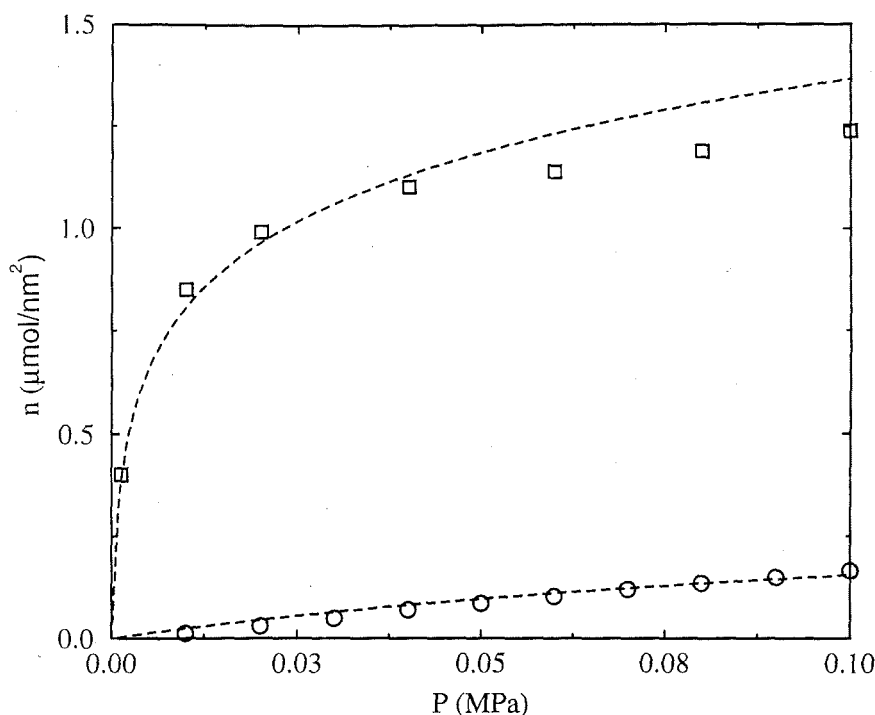


Figura 6.4: Isotermias de adsorción de etano y etileno en alúmina activada ($\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a $T=333\text{K}$. Todos los símbolos representan lo mismo que en la figura anterior.

servar la adsorción del etano en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye respecto a la que tiene lugar en alúmina sin activar. Esto es debido al apantallamiento que produce la presencia de las moléculas de CuCl sobre la superficie del adsorbente. Al mismo tiempo se produce un aumento considerable en la adsorción de etileno por la formación de enlaces π entre los enlaces insaturados del etileno y los iones de Cu^+ localizados en la superficie del poro. La consecuencia general de estos dos efectos es la adsorción selectiva de etileno sobre etano al utilizar $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en lugar de alúmina sin activar. Como se observa en la figura 6.4, el acuerdo entre resultados de simulación y datos experimentales es excelente en prácticamente todo el rango de condiciones consideradas salvo en el rango de elevadas presiones. Se ha estudiado con detalle esta región de la isoterma de adsorción en la que los resultados de simulación revelan una saturación del poro. Dicha saturación no se observa experimentalmente, tal y como muestra la figura 6.4. Lo que ocurre en realidad es que los modelos de alúmina y alúmina activada utilizados no representan la polidispersidad existente en el material real (estos modelos tienen un único tamaño de poro). Aunque los tamaños de poros utilizados representan un poro medio efectivo, el modelo no tiene en cuenta el hecho de que a altas presiones existen otros tamaños en el sistema real que pueden ser ocupados por moléculas de etileno para de este modo aumentar la capacidad del material. En las secciones 6.2 y 6.3 se presenta una versión del modelo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ más realista en el que se ha incorporado una distribución de tamaños de poros.

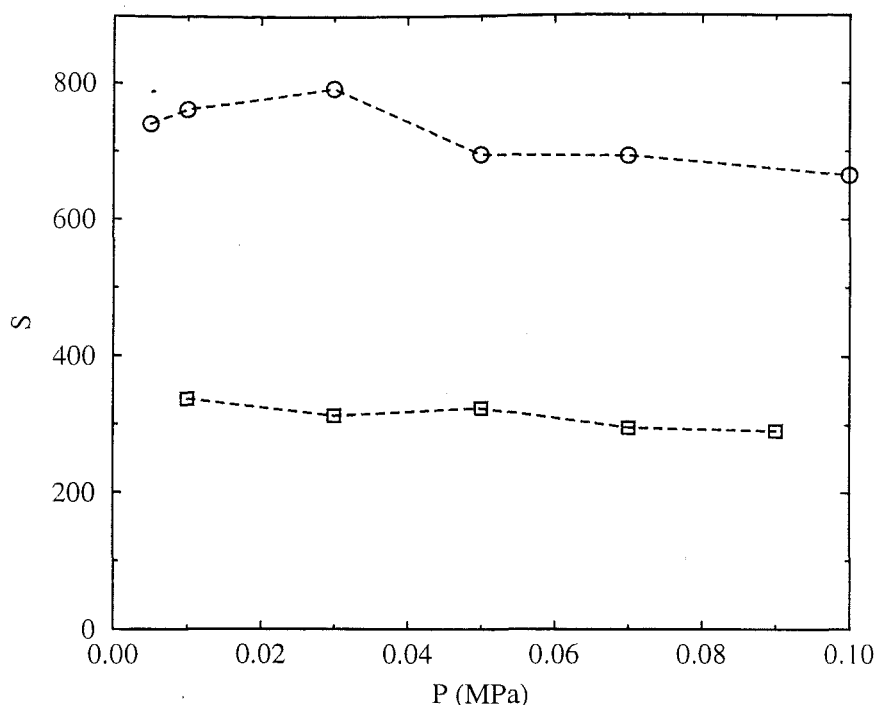


Figura 6.5: Selectividad del etileno frente al etano en la mezcla etano(1) + etileno(2) en CuCl/ γ -Al₂O₃ para una composición del fluido homogéneo de $x_2 = 0.9$. Los símbolos son las predicciones de las simulaciones moleculares a temperaturas $T=300\text{K}$ (círculos) y $T=333\text{K}$ (cuadrados), y las líneas discontinuas son solo guías para los ojos.

Estudio de la selectividad del etileno en CuCl/ γ -Al₂O₃

Aunque el modelo monodisperso utilizado en las secciones anteriores no describe correctamente el comportamiento de la adsorción a altas densidades, se ha utilizado el mismo modelo con los mismos valores de los parámetros moleculares para predecir el comportamiento de la mezcla etano/etileno adsorbida en CuCl/ γ -Al₂O₃. En este caso no se ha realizado ninguna comparación con resultados experimentales debido a que no existen datos disponibles en la literatura. Sin embargo se espera observar al menos un acuerdo cualitativo con los experimentos ya que los parámetros moleculares no dependen de las condiciones termodinámicas. La obtención de este tipo de propiedades permite estudiar de forma sistemática cuales son las condiciones óptimas de trabajo para llevar a cabo la separación de la mezcla.

La selectividad del etileno frente al etano se define como la razón entre las fracciones molares en el poro y las fracciones en la fase homogénea a las mismas condiciones termodinámicas, es decir:

$$S = \frac{y_2/y_1}{x_2/x_1} \quad (6.6)$$

donde x_i y y_i son las fracciones molares del componente i en el poro y en la fase homogénea respectivamente.

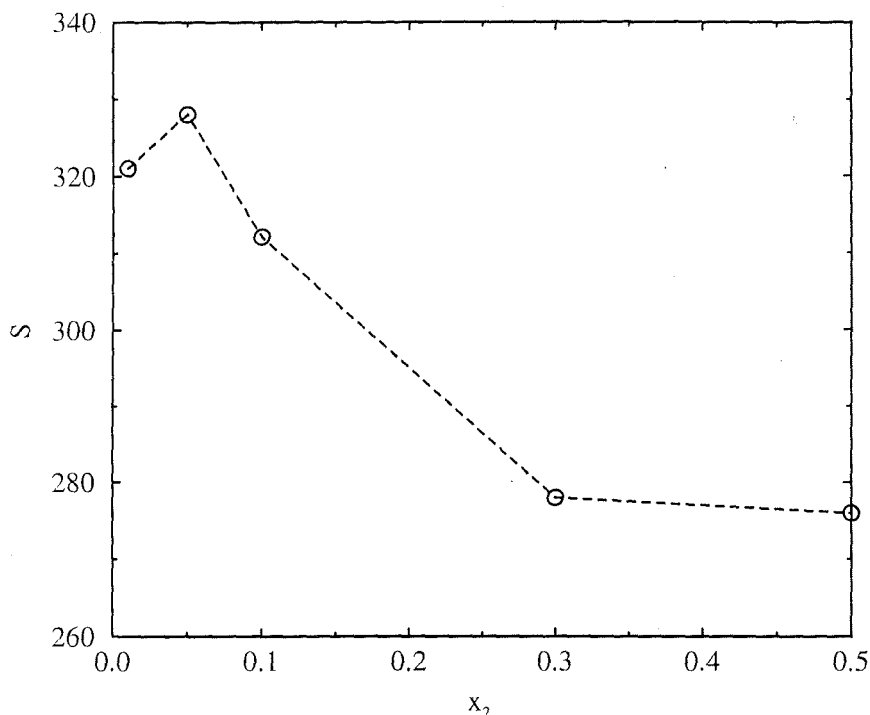


Figura 6.6: Selectividad del etileno en la mezcla etano(1) + etileno(2) en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=333\text{K}$ y $P=0.03\text{MPa}$. Los círculos representan las predicciones de las simulaciones moleculares y la línea discontinua es una guía para los ojos.

La figura 6.5 muestra la selectividad como función de la presión, a dos temperaturas diferentes ($T=300$ y 333K), para una fracción molar de etano en la fase homogénea de 0.9. Se puede observar claramente como incluso para la temperatura más elevada la adsorción de etileno en alúmina activada es importante. La selectividad se multiplica por un factor 2 al disminuir la temperatura desde los 333 hasta los 300K. También se observa como a la temperatura más elevada existe un máximo en la curva de selectividad a presiones bajas. Estas condiciones termodinámicas señalan la presión óptima, a la temperatura considerada, para llevar a cabo la separación de etano y etileno. A mayores presiones se produce una disminución monótona suave consecuencia del aumento de la presión en el sistema, que empaqueta las moléculas dentro del poro e impide el movimiento libre en su interior.

También se ha estudiado la selectividad como función de la composición de etileno a una temperatura y presión fijas ($T=333\text{K}$ y $P=0.03\text{MPa}$). Los resultados se muestran en la figura 6.6. Los círculos son los resultados de simulación y la línea discontinua es únicamente una guía para los ojos. La selectividad a estas condiciones termodinámicas se comporta como una función fuertemente dependiente de la fracción molar de moléculas de etileno presentes en la mezcla, especialmente a concentraciones diluidas de este componente. Conforme aumenta la fracción molar de etileno la selectividad alcanza un valor límite independiente de la concentración. Este comportamiento es el esperado ya que las moléculas de etileno van ocupando las posiciones que favorecen la minimización de la energía del sistema, es decir, formando enlaces π con los iones de cobre presentes en la superficie del

poro. Esta disminución de la energía se hace óptima cuando se alcanza la saturación de los puntos asociantes existentes sobre la superficie del poro, de modo que a concentraciones mayores se produce un descenso monótono de la selectividad.

6.2 Adsorción de N_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante teoría funcional de la densidad

El modelo molecular propuesto por Blas *et al.* [242] y comentado en la sección anterior de este capítulo es capaz de describir cualitativamente el comportamiento experimental de la adsorción de etano y etileno puros en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo no describe correctamente la isoterma de adsorción del etileno en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a condiciones de altas presiones. Este desacuerdo se debe a que el material real es heterogéneo, es decir, está formado por poros individuales de diferentes tamaños, distintas geometrías y su superficie presenta grupos químicos de naturaleza diferente. El modelo presentado en la sección 6.1 representa el material real mediante un único tamaño efectivo de poro. Al aumentar la presión lo suficiente este modelo de poro se satura antes que el material real, ya que éste último posee poros mayores donde las partículas adsorbidas se pueden acomodar con facilidad.

Para poder describir lo que ocurre en el sistema real de la manera más realista posible se debe tener en cuenta la polidispersidad de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este trabajo se ha utilizado el modelo de poro independiente comentado en el capítulo 3 de esta tesis para describir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este modelo representa el adsorbente real mediante un material poroso *efectivo* en el que todas las heterogeneidades se aproximan mediante una distribución de tamaños de poros. Esto supone que las diferentes geometrías y los distintos grupos químicos presentes en la superficie del material no se tienen en cuenta explícitamente, aunque se incorporan al modelo de forma implícita a través de la función de distribución de tamaños de poros.

El análisis mediante el uso del modelo de poro independiente requiere el conocimiento de una gran cantidad de isothermas de adsorción de nitrógeno a diferentes condiciones termodinámicas y tamaños de poros para evaluar la distribución de tamaños de poros del material real (ver capítulo 4 para más detalles). Se ha utilizado la misma estructura descrita en la sección anterior para modelar los poros individuales con diferentes diámetros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Debido al elevado número de puntos de equilibrio necesarios para la obtención de la distribución de poros no es computacionalmente viable resolver el modelo propuesto mediante simulación molecular. Por este motivo se ha utilizado la teoría funcional de la densidad para obtener las isothermas de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a las condiciones experimentales.

El modelo de poro independiente se ha aplicado con éxito a la descripción del comportamiento de adsorción de nitrógeno en carbono [142–144]. Sin embargo existe un importante efecto molecular que no se puede tener en cuenta de forma explícita con este modelo: la conectividad de los poros que forman la red amorfa del material adsorbente. Gelb y Gubbins [266, 267] han propuesto recientemente un novedoso procedimiento de modelado molecular para el estudio de la adsorción en materiales porosos amorfos que *imita* el proceso de fabricación de los adsorbentes reales. Una de las principales conclusiones de Gelb y Gubbins es la existencia de un error sistemático en la caracterización de los materiales porosos al utilizar modelos en los que el adsorbente se representa mediante una colección

de cilindros no conectados (poros independientes). El trabajo de esta memoria constituye, por lo tanto, una primera aproximación a la caracterización de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para determinar de forma aproximada su estructura de poros.

6.2.1 Modelado de N_2 y poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A continuación se detallan brevemente las características más importantes de las interacciones entre las moléculas que se encuentran en el interior de los poros de diferentes tamaños así como las de éstas con los iones de oxígeno de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Modelo de nitrógeno

En el estudio de la adsorción de N_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ llevado a cabo en esta sección se ha utilizado el potencial Lennard-Jones para describir las interacciones fluido-fluido:

$$\phi_{ff}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (6.7)$$

donde σ_{ff} y ϵ_{ff}/k_B son los parámetros moleculares que caracterizan el potencial de interacción Lennard-Jones y r es la distancia entre pares de moléculas de nitrógeno. Se han elegido los valores de σ_{ff} y ϵ_{ff}/k_B cuidadosamente para que el ajuste sea lo más realista posible. Se ha utilizado la teoría funcional de la densidad presentada en el capítulo 3 de esta memoria para encontrar los valores óptimos de los parámetros moleculares de interacción fluido-fluido que reproducen la densidad del líquido saturado experimental (0.02887 mol/cm^3) y la presión de saturación (1 atm) en el punto normal de ebullición a $T=77.35\text{K}$. Esta temperatura es la utilizada normalmente en los experimentos de adsorción para la caracterización de materiales adsorbentes con nitrógeno (ver capítulo 3). Los valores de los parámetros utilizados en este trabajo se encuentran en la tabla 6.3.

Hay que tener cuidado al utilizar estos valores en otras aplicaciones. El modelo de nitrógeno usado en este trabajo es demasiado simplificado como para que se pueda considerar un potencial general aplicable a otros problemas, ya que no tiene en cuenta la anisotropía ni las interacciones electrostáticas de la molécula real. Es de esperar que los efectos debidos a estas contribuciones microscópicas estén incluidos en los valores *efectivos* de los parámetros Lennard-Jones utilizados en esta memoria.

Interacciones sólido-fluido

Se ha utilizado el modelo presentado en la sección 6.1 para describir los poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de diferentes diámetros. Al igual que en el modelo preliminar [242], los iones O^{2-} se describen mediante esferas Lennard-Jones con parámetros moleculares efectivos que tienen en cuenta de manera implícita la presencia de los iones Al^{3+} en las posiciones intersticiales de los iones de oxígeno (ver sección 6.1). El potencial de interacción utilizado para describir las fuerzas nitrógeno-alúmina viene también dado por la ecuación (6.3). Los valores de los parámetros moleculares sólido-sólido son los mismos que en el caso anterior

(ver tabla 6.1). Para definir las interacciones sólido-fluido se han utilizado las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, $\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2$ y $\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ff}}$ (los valores usados en la teoría funcional de la densidad son $\sigma_{sf} = 3.544\text{\AA}$ y $\epsilon_{sf}/k_B = 96.17\text{K}$).

El potencial sólido-fluido para cada tamaño de poro estudiado se ha calculado numéricamente antes de resolver las ecuaciones de la teoría funcional de la densidad. Aunque la teoría es válida para potenciales con cualquier simetría, es computacionalmente complejo resolver las ecuaciones si las interacciones sólido-fluido dependen de más de una variable. Por esta razón se ha promediado el potencial dado por la ecuación (6.3) sobre las direcciones angulares y de simetría de los cilindros. De este modo se obtiene un potencial con simetría cilíndrica que se puede resolver utilizando métodos convencionales [185].

6.2.2 Isotermas de adsorción en poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se ha resuelto el modelo propuesto en la sección 6.2.1 mediante la teoría funcional de la densidad propuesta por Kierlik y Rosinberg [162, 163] (capítulo 3) y se han calculado las isotermas de adsorción de nitrógeno en poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un amplio rango de diámetros, desde $H=5$ hasta $128\text{\AA}$. Para más detalle ver el trabajo de Blas *et al.* [268]. Los resultados obtenidos se han utilizado para determinar la función de distribución de tamaños de poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la isoterma de adsorción experimental de nitrógeno [269]. Dependiendo del rango de tamaño de poro considerado, se han observado diferentes comportamientos de adsorción. También se ha calculado la presión de condensación como función del tamaño de poro. En esta sección se discuten los resultados obtenidos para las isotermas modelo individuales. La interpretación de la distribución de tamaños de poros se presenta en la siguiente sección.

La presión de condensación, como función del tamaño de poro individual, es una propiedad muy importante que permite evaluar la validez del modelo de adsorción propuesto. Las ecuaciones del tipo Kelvin y otras basadas en teorías fenomenológicas se utilizan ampliamente para caracterizar la adsorción y la distribución de tamaños de poros de materiales adsorbentes reales. Estos modelos macroscópicos sobreestiman la presión a la que las superficies del poro se mojan (*wetting*) y aparece la condensación capilar en el sistema. Debido a esto los métodos tradicionales subestiman los tamaños de poros existentes en el adsorbente. Este tipo de ecuaciones tampoco predicen la existencia del mínimo en la presión de condensación al disminuir el tamaño de poro, que se produce por la presencia de microporos y ultramicroporos en el material.

La teoría funcional de la densidad, a diferencia de las ecuaciones del tipo Kelvin, es capaz de predecir el comportamiento correcto de la curva de presión de condensación frente al tamaño de poro presente en el adsorbente. Se ha obtenido esta magnitud en el rango de los tamaños de poro estudiados en esta memoria y los resultados se presentan en la figura 6.7. Los círculos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad y la curva discontinua es únicamente una guía para los ojos. Los resultados teóricos se han obtenido de diferente manera dependiendo del comportamiento de adsorción observado. Si existe

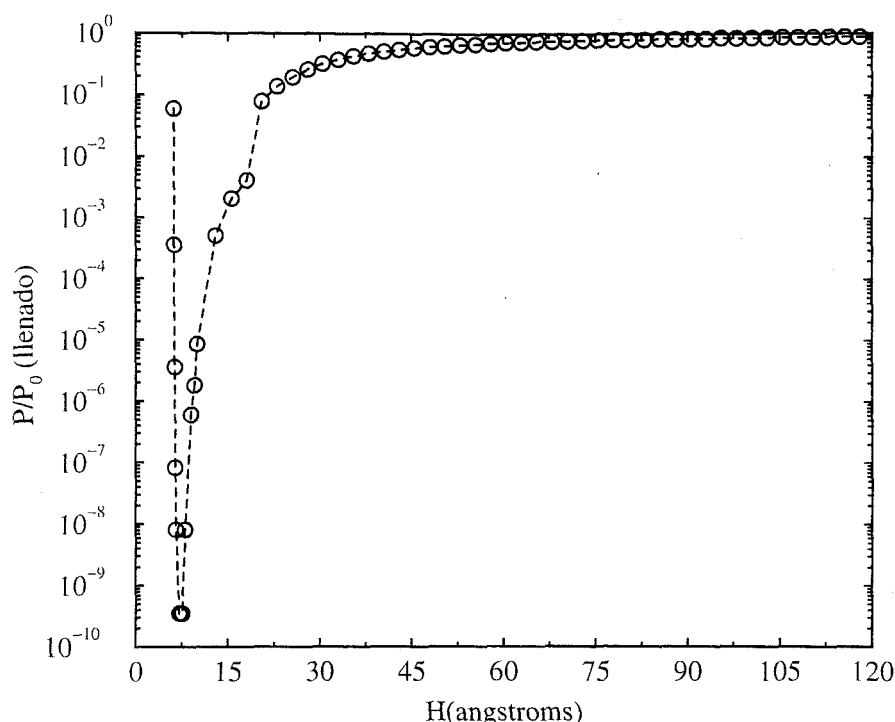


Figura 6.7: Presiones de llenado del nitrógeno en poros cilíndricos de alúmina a $T=77.35\text{K}$ en función del tamaño de poro. Los círculos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad y la curva discontinua es una guía para los ojos.

condensación capilar, la presión de llenado es la que corresponde al punto de la transición líquido-vapor que tiene lugar en el interior del poro. Para los tamaños de poros que se llenan de forma continua, la presión capilar se ha estimado a partir del punto de inflexión de la isoterma de adsorción. Como se puede observar en la figura 6.7 la presión de llenado decrece conforme el tamaño de poro disminuye. Este efecto se produce debido al aumento de las contribuciones sólido-fluido frente a las fluido-fluido, cuya importancia disminuye conforme el poro se hace más estrecho. Esta disminución de la presión de llenado continúa hasta que se alcanza un mínimo a partir del cual la presión aumenta. La aparición de este cambio de comportamiento se debe al solapamiento del mínimo de potencial asociado a la pared, tal y como se aprecia en la figura 6.8. Se ha obtenido una presión de llenado mínima de $P_{min}/P_0=10^{-8}$. Este resultado indica la mínima presión experimental que se debe utilizar para poder caracterizar el rango completo de llenado en todos los tamaños de poros existentes en el material.

Se ha investigado el comportamiento de la adsorción de nitrógeno en diferentes rangos de tamaño de poro. Se presenta a continuación los distintos tipos de isotermas de adsorción obtenidos que corresponden a condensación capilar, transición de capas $0 \rightarrow 1$ y adsorción con llenado continuo.

Se ha estudiado la isoterma de adsorción de un poro cilíndrico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un diámetro de $H=40\text{\AA}$. Este tamaño de poro cae dentro del rango de mesoporo y exhibe un comportamiento tipo IV en el esquema de clasificación de la IUPAC [126]. El com-

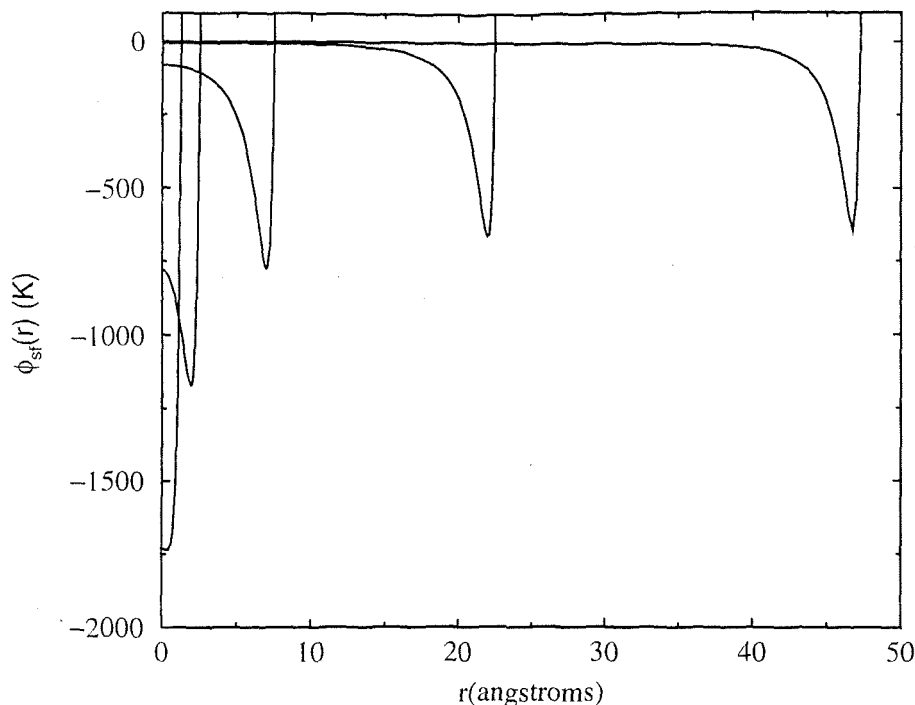


Figura 6.8: Potencial de interacción sólido-fluido para el nitrógeno en el interior de poros cilíndricos de alúmina de diferentes diámetros: $H=100.5, 50.5, 20.5, 10.5$ y $8\text{\AA}$.

portamiento IV aparece en sistemas con fuertes interacciones sólido-fluido e incluye ciclos de histéresis en la isoterma de adsorción (se obtienen diferentes isotermas de adsorción dependiendo de la dirección en la que se recorre la curva). La figura 6.9(a) muestra la densidad reducida media en el interior del poro frente a la presión reducida del nitrógeno homogéneo. Esta isoterma de adsorción, que presenta un ciclo de histéresis, se ha obtenido del siguiente modo: se resuelve la ecuación correspondiente mediante un perfil de la densidad inicial. Las adsorciones correspondientes a presiones mayores se obtienen utilizando como perfil inicial en el proceso de iteración el perfil de equilibrio de la presión inferior. Cuando se alcanza la presión de saturación en el fluido homogéneo, $P/P_0 = 1$, se recorre la isoterma en sentido inverso (disminuyendo la presión) utilizando el mismo procedimiento que en sentido ascendente. De este modo, como se aprecia en la figura 6.9(a), se obtienen diferentes isotermas de adsorción al aumentar y disminuir la presión, tal y como se encuentra experimentalmente para este tipo de poros. En la región de presiones donde aparecen las dos ramas de la isoterma existen dos perfiles de la densidad de equilibrio, asociados a la histéresis termodinámica de la condensación capilar. Para obtener la isoterma de adsorción estable se debe calcular la función gran energía potencial, $\Omega[\rho]$. La figura 6.9(b) muestra Ω como función de la presión reducida del nitrógeno homogéneo. Los círculos representan las predicciones de la ecuación a las presiones reducidas evaluadas y las líneas discontinuas son guías para los ojos. Claramente se pueden apreciar las dos ramas de Ω asociadas a la adsorción y desorción del poro. Siguiendo las condiciones de equilibrio que impone la termodinámica, la presión a la que tiene lugar la condensación capilar es aquella en la que

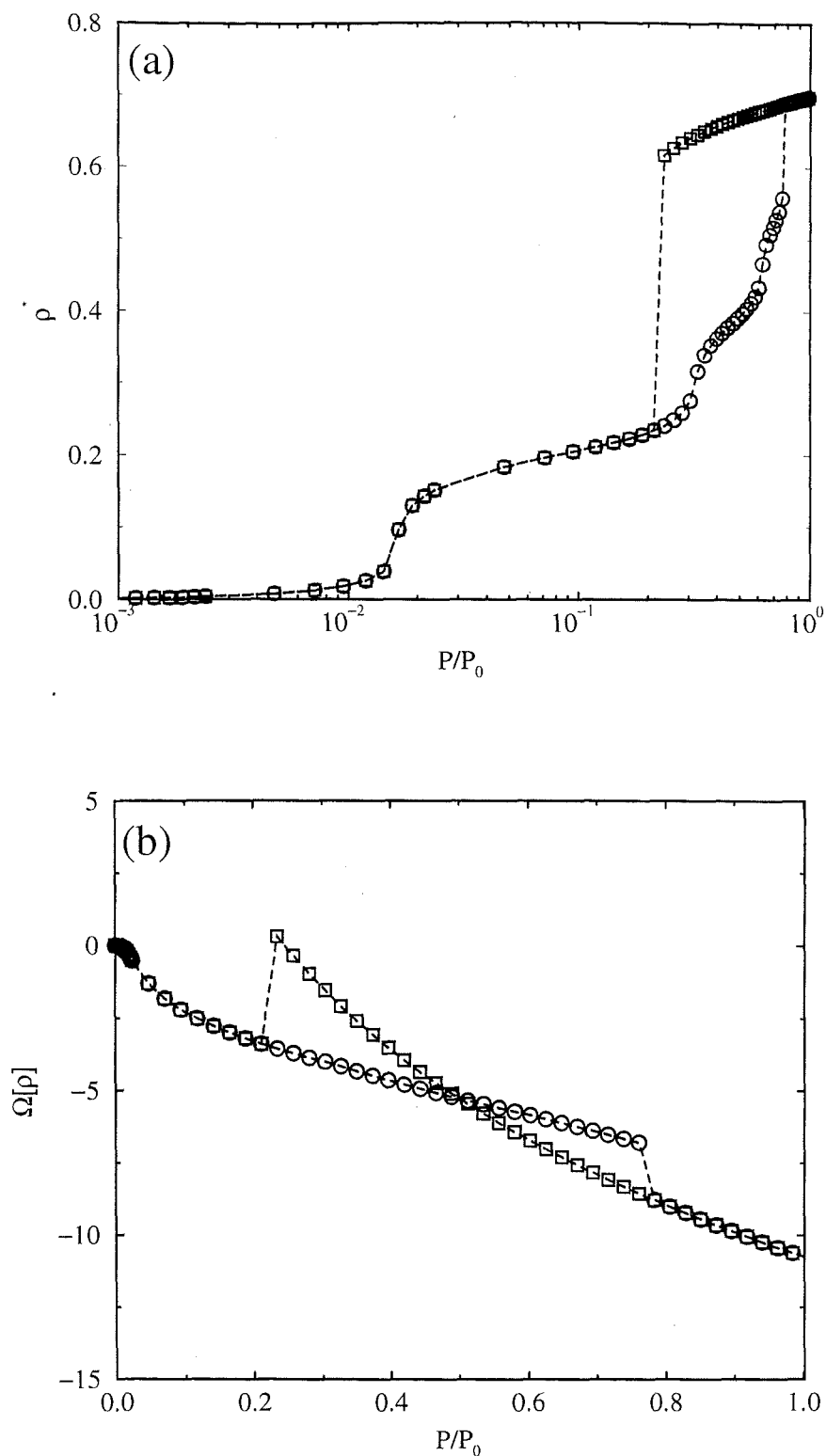


Figura 6.9: (a) Isotherma de adsorción y (b) energía gran potencial del nitrógeno en un poro de alúmina ($H=40\text{\AA}$) a $T=77.35\text{K}$ obtenidas aumentando y disminuyendo la presión del sistema. Los símbolos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad al aumentar (círculos) y disminuir (cuadrados) la presión del sistema y las curvas discontinuas son sólo guías para los ojos.

las dos ramas de la isoterma de adsorción poseen la misma función gran potencial². De este modo la isoterma de adsorción es la combinación de dos ramas, de tal manera que Ω es mínima en todo el rango de presiones reducidas.

La figura 6.10(a) muestra la isoterma de adsorción estable para el caso del poro individual anterior. También se han obtenido los perfiles de la densidad del nitrógeno en el interior del cilindro a diferentes presiones a lo largo de la isoterma de adsorción. Los números que aparecen en la figura corresponden a los puntos de equilibrio donde se han evaluado y mostrado (figura 6.10(b)) sus correspondientes perfiles de la densidad. En el punto 1 únicamente se ha formado una monocapa de moléculas. Al aumentar la presión del fluido se van formando capas adicionales (punto 2) hasta que se alcanza la condensación capilar. El punto 3 representa la presión más alta a la que las moléculas de nitrógeno pueden exhibir fase estable gaseosa en el interior del poro, tal y como se muestra en la figura 6.10(b). Por encima de la presión de condensación el nitrógeno adsorbido presenta un comportamiento líquido y un aumento de la presión únicamente produce una compresión de las moléculas de nitrógeno en las diferentes capas formadas en el interior del poro (ver perfiles 4 y 5 de la figura 6.10(b)).

Se ha comprobado que la presión de condensación aumenta conforme se incrementa el diámetro del poro debido a que el comportamiento en el interior es más similar al del fluido en un medio homogéneo (ver el potencial de interacción sólido-fluido para H grandes en la figura 6.8). También se ha verificado que la presión de condensación decrece cuando disminuye el tamaño del poro. Este hecho está directamente relacionado con la reducción de la región cuasihomogénea del centro del poro, lo que produce una intensificación de la adsorción (ver figura 6.8).

Se ha estudiado la isoterma de adsorción y los perfiles de la densidad de un tamaño de poro inferior, $H=10\text{\AA}$. Este tamaño, en el rango de microporos según la clasificación de la IUPAC [126], exhibe una transición 0 $\rightarrow$ 1. Este tipo de isotermas de adsorción se caracterizan por un llenado continuo a bajas presiones, tal y como aparece en la figura 6.11(a) (punto 1). En el punto 2 tiene lugar la transición en la capa que se caracteriza por un llenado del poro abrupto (punto 3) a partir de una capa incompleta (punto 2). Este proceso se ve corroborado por los perfiles de la densidad que se pueden observar en la figura 6.11(b), donde una capa incompleta se condensa repentinamente. Se cree que este tipo de transición se debe a un proceso de adsorción cooperativo que tiene lugar únicamente en este rango de tamaños de poros. Este fenómeno está causado por la proximidad de las capas adsorbidas en la geometría cilíndrica, lo que permite una transición de fase energéticamente favorable al contrario de lo que ocurre en el llenado continuo de las monocapas en las isotermas tipo I.

También se ha obtenido con detalle el comportamiento de la adsorción de nitrógeno en un poro cilíndrico más estrecho que el anterior ($H=7\text{\AA}$). La figura 6.12(a) muestra la

²Esta condición, $\Omega^l[\rho] = \Omega^g[\rho]$, es la extensión al caso de fluidos inhomogéneos de la igualdad de potencial químico entre las fases líquida y vapor que existe en fluidos homogéneos.

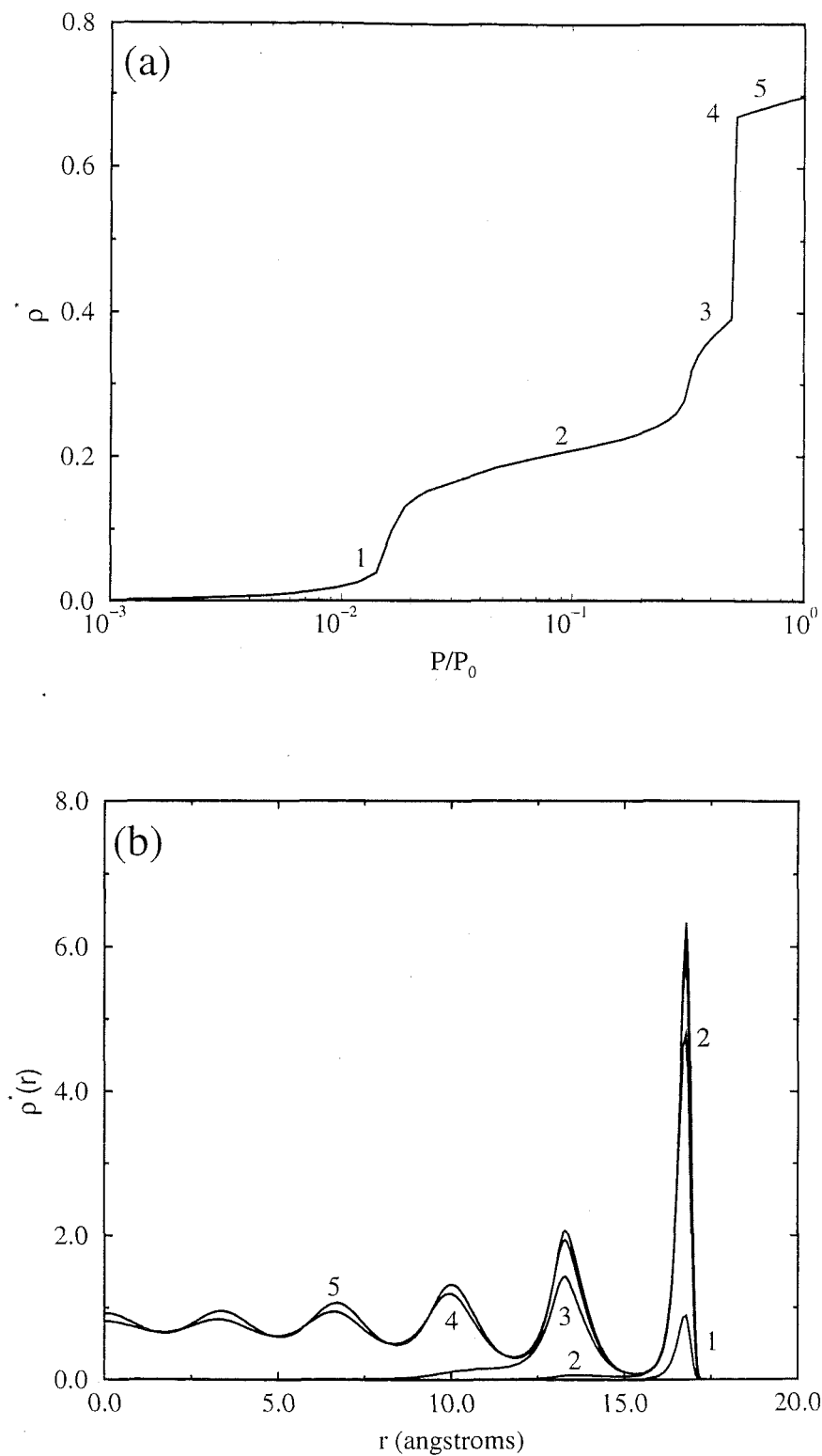


Figura 6.10: (a) Isotherma de adsorción estable y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno adsorbido en un poro de alúmina ($H=40\text{\AA}$) a $T=77.35\text{K}$ obtenidos mediante la teoría funcional de la densidad. Los números representan puntos de equilibrio, a diferentes presiones, a lo largo de la isoterma de adsorción. Los perfiles mostrados en (b) corresponden a los números indicados en (a).

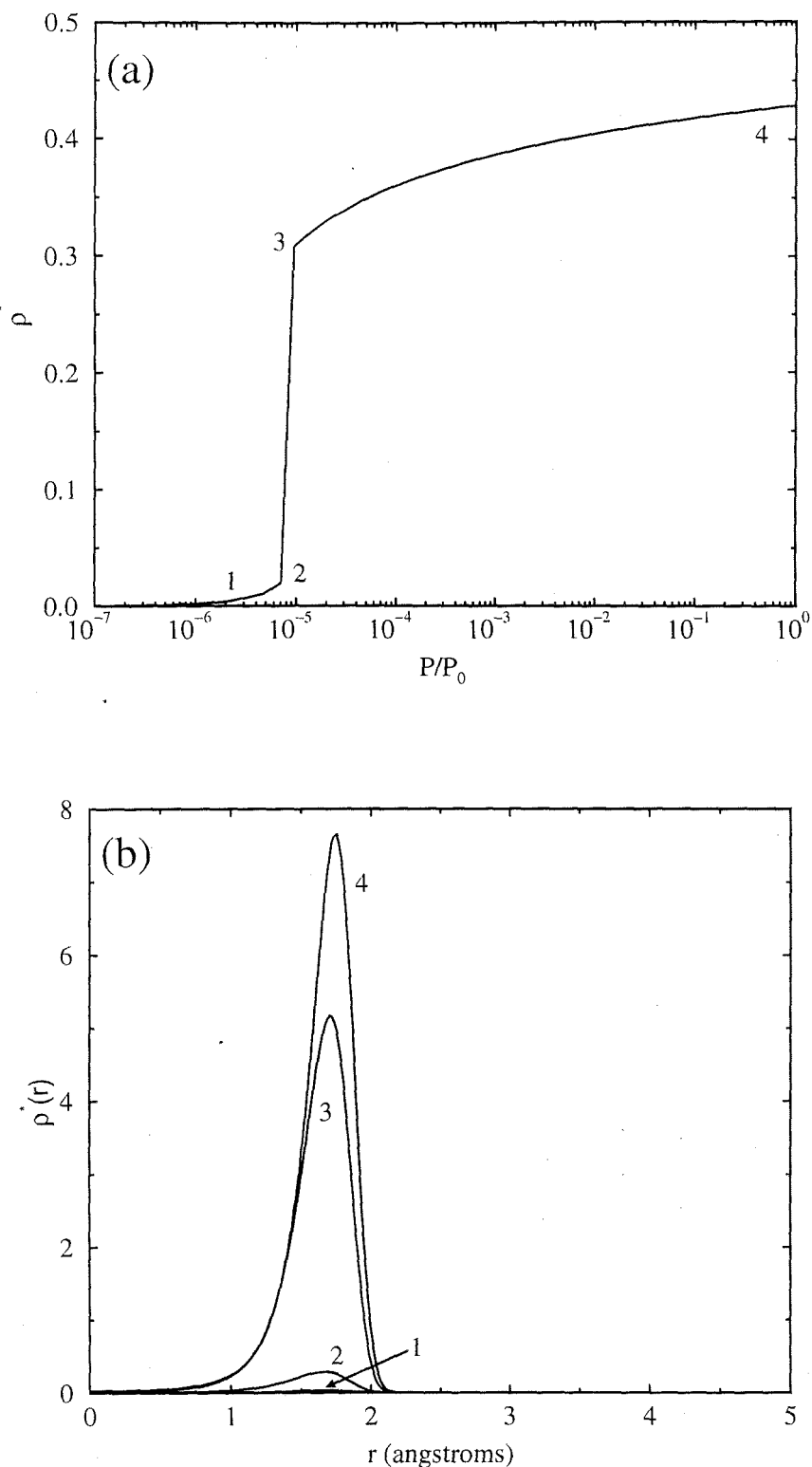


Figura 6.11: (a) Isotherma de adsorción y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno en un poro de alúmina con $H=10\text{\AA}$ a $T=77.35\text{K}$ obtenidos mediante la teoría funcional de la densidad. Los números en ambas figuras indican puntos de equilibrio a lo largo de la isoterma de adsorción.

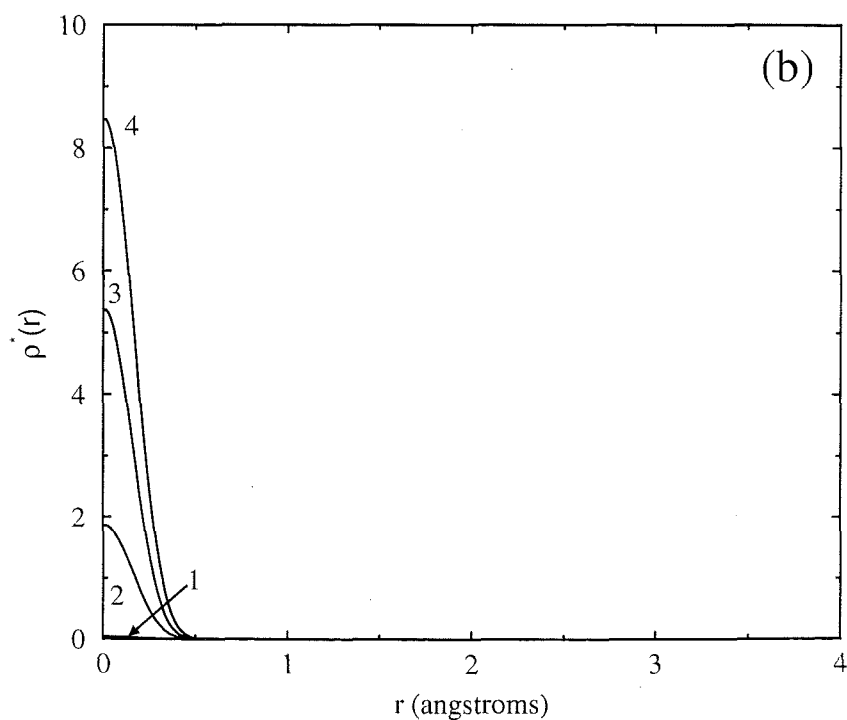
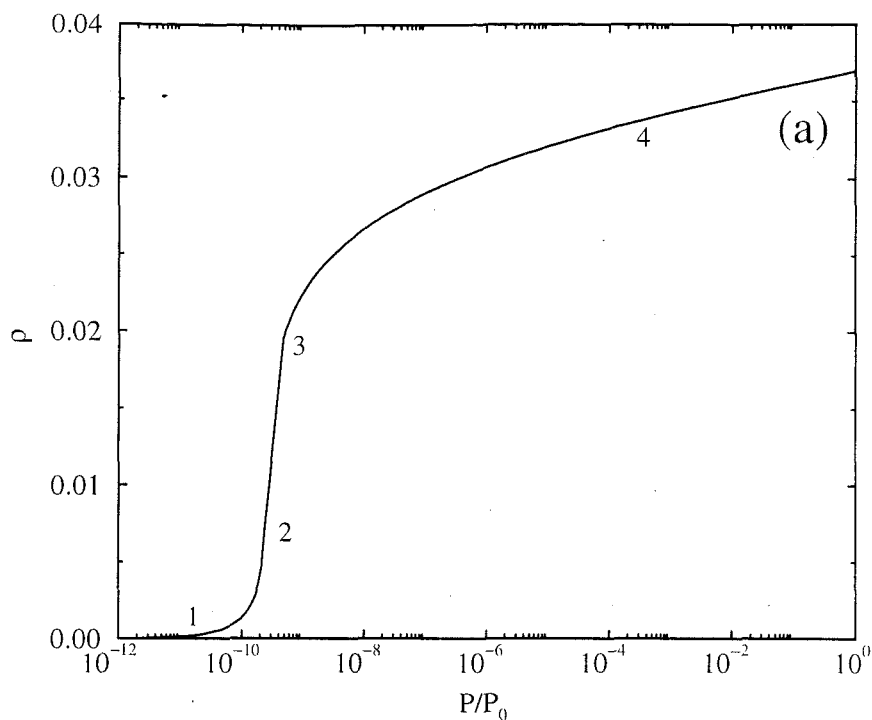


Figura 6.12: (a) Isotherma de adsorción y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno en el interior de un poro de alúmina con $H=7\text{\AA}$ a $T=77.35\text{K}$. Las curvas son las predicciones de la teoría funcional de la densidad y los números indican puntos de equilibrio a lo largo de la isoterma de adsorción donde se han calculado los perfiles de la densidad.

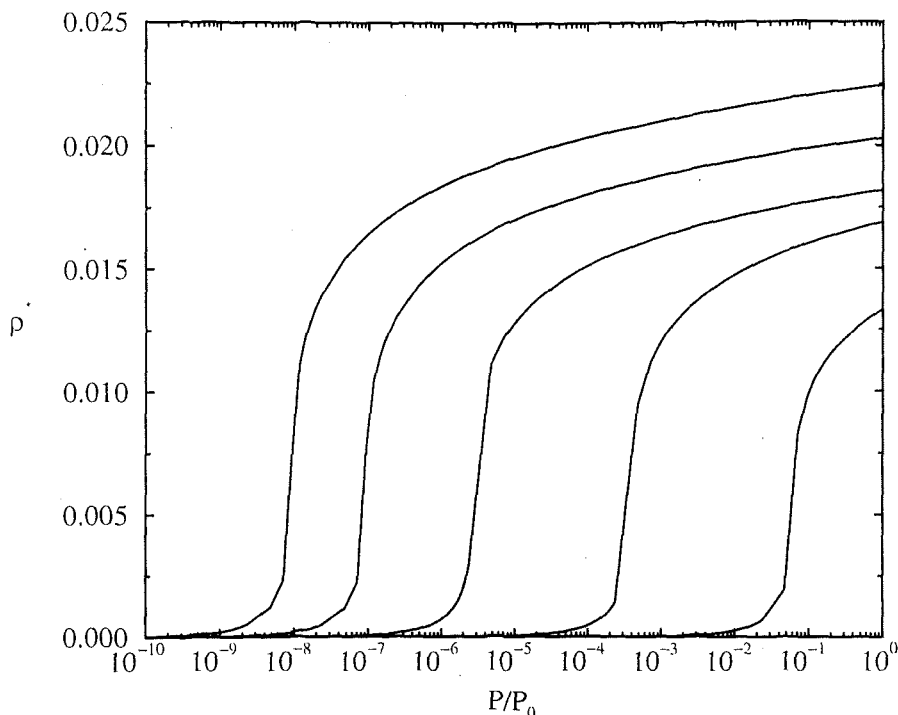


Figura 6.13: Isothermas de adsorción de nitrógeno en poros de diferentes diámetros a $T=77.35\text{K}$ predichas por la teoría funcional de la densidad. Todos los tamaños de poros se encuentran en la región de ultramicroporos. Los diámetros son, desde altas a bajas presiones, $H=6.1, 6.2, 6.3, 6.4$ y $6.5\text{\AA}$. En todos los casos se produce un *aumento* de la presión de llenado al disminuir el tamaño de poro.

isoterma de adsorción de nitrógeno de este poro. El sistema, a estas condiciones, muestra un llenado continuo al aumentar la presión del *bulk*. También se han mostrado los perfiles de la densidad del nitrógeno dentro del poro a diferentes valores de la presión del *bulk* (figura 6.12(b)). Este comportamiento es debido a que el volumen disponible para las moléculas de nitrógeno es demasiado pequeño como para permitir la adsorción de más de una capa de partículas. La forma de la curva presentada en la figura 6.12(a) es semblante a la de la isoterma tipo I de la IUPAC [126], característica de la adsorción en microporos, aunque en esta representación se utiliza una gráfica con escala lineal en el eje de la presión en lugar de logarítmica.

Se ha estudiado el comportamiento de la adsorción para poros con diámetros inferiores a $10\text{\AA}$ en los que se produce un aumento de la presión de condensación al disminuir el tamaño de poro individual. La figura 6.13 muestra los resultados obtenidos para cinco tamaños diferentes de poros. Como se puede observar todas las isothermas presentan un llenado continuo. Al igual que en el caso $H=7\text{\AA}$, la forma de las isothermas recuerda las del tipo I de la clasificación de la IUPAC. Al disminuir el tamaño de los poros se produce un aumento de la presión de condensación, que viene dado por el corrimiento hacia presiones reducidas próximas a la unidad de los puntos de inflexión de las diferentes isothermas. Este efecto, ya observado anteriormente, se debe al solapamiento del potencial de interacción

sólido-fluido (ver figura 6.8). La densidad del nitrógeno adsorbido es menor conforme el diámetro de poro disminuye.

Por último de muestran en las figuras 6.14(a) y 6.14(b) algunas de las isothermas de adsorción que se han utilizado para obtener la función de distribución de tamaños de poros (ver sección 6.3). En la figura 6.14(a) se pueden observar las isothermas de adsorción de nitrógeno en poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de diámetros $H=8, 18, 28, 38, 48$ y $58\text{\AA}$. Los símbolos corresponden a las predicciones de la teoría funcional de la densidad para los tamaños estudiados y las líneas discontinuas son simplemente una guía para los ojos³. Como se puede apreciar en la figura 6.14(a) las isothermas correspondientes a los dos primeros tamaños de poros presentan un llenado continuo, mientras que el resto exhiben condensación capilar (isothermas tipo IV de la clasificación de la IUPAC). Se puede observar también claramente como la presión de condensación se desplaza hacia presiones mayores al aumentar el diámetro, produciéndose un aumento de la densidad del poro condensado. La figura 6.14(b) muestra las isothermas de adsorción del nitrógeno en mesoporos (comportamiento tipo IV). Se ha comprobado que en los poros con tamaños grandes se pueden formar varias capas llenas de moléculas adsorbidas antes de que se produzca la condensación capilar. Al igual que ocurre en la figura anterior, al aumentar el diámetro de los cilindros se produce un incremento de la densidad en el interior del poro y de la presión a la que tiene lugar la condensación capilar. Por último mencionar que a medida que crece H el valor de la presión de condensación se aproxima a la unidad, es decir, a la presión de condensación del nitrógeno en el *bulk*. Esto es así porque para tamaños de poros grandes las interacciones fluido-fluido se hacen más importantes frente a las sólido-fluido y el comportamiento en el interior del poro es muy similar al de un fluido en su fase homogénea.

6.3 Análisis de la distribución de tamaños de poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para obtener la función de distribución de tamaños de poros es preciso resolver la integral de adsorción dada por (3.5). Esta expresión constituye una ecuación integral de Fredholm inhomogénea de primera especie [185]. La solución de este tipo de ecuaciones es muy complicada, especialmente para el caso en que se conoce el término independiente únicamente en un número finito de puntos (a las presiones a las que se ha obtenido experimentalmente la adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). En estos casos es posible encontrar multitud de soluciones para $f(H)$, muy diferentes entre sí, que satisfagan la igualdad dentro de un determinado margen de error [185]. No existe un procedimiento general para resolver este tipo de problemas *patológicos*, aunque generalmente se suele transformar la ecuación en un problema de minimización de la función que define las diferencias entre la presión experi-

³Las isothermas de adsorción mostradas en las figuras 6.14(a) y 6.14(b), igual que el resto de las utilizadas para la determinación de la distribución de tamaños de poros, se han evaluado únicamente a las presiones experimentales en las que se ha obtenido la isoterma experimental del nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para más detalles ver la sección siguiente.

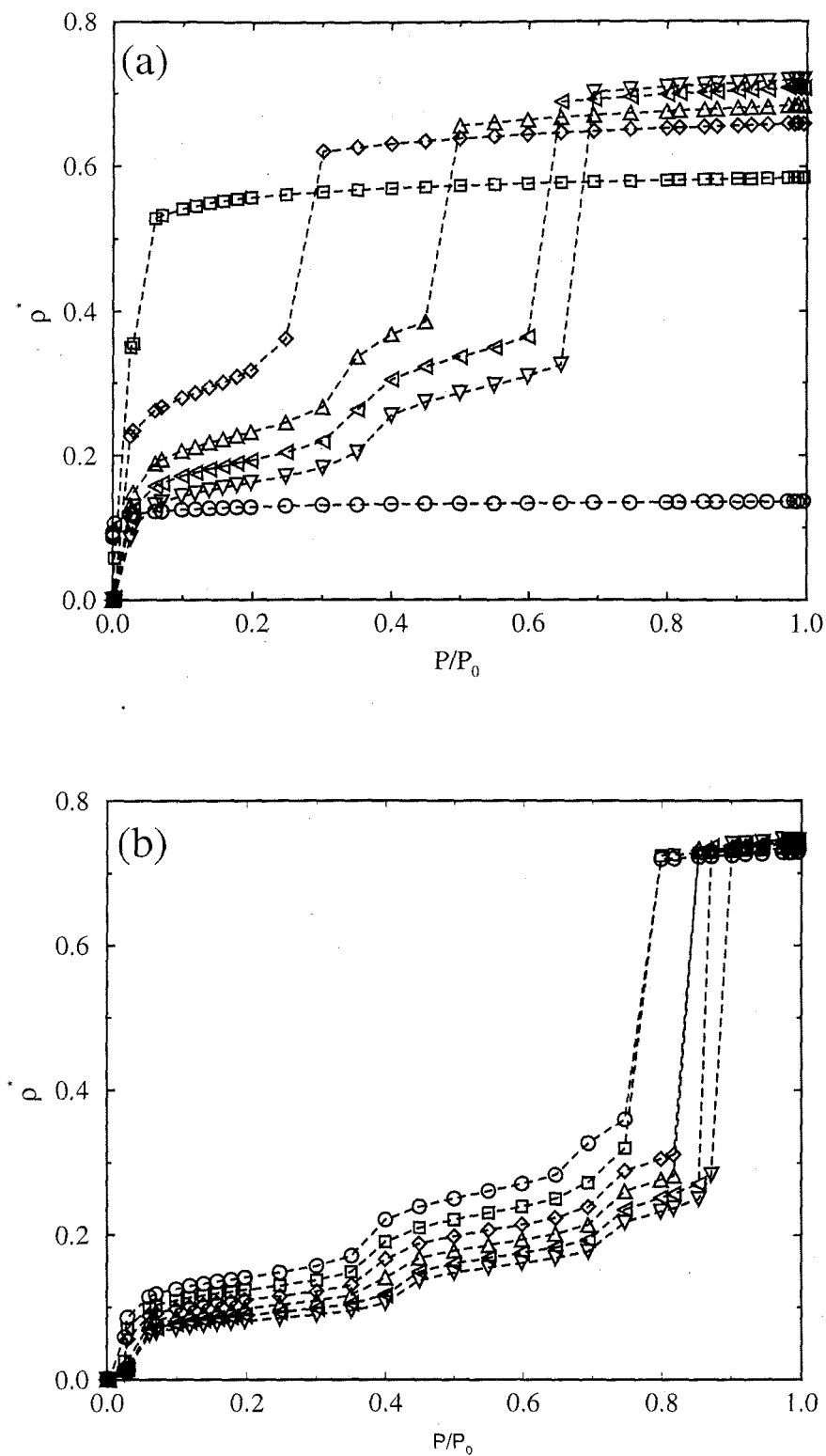


Figura 6.14: Isothermas de adsorción del nitrógeno en poros cilíndricos de alúmina a $T=77.35\text{K}$ para diferentes tamaños de poros. (a) $H=8$ (círculos), 18 (cuadrados), 28 (rombos), 38 (triángulos arriba), 48 (triángulos izquierda) y $58 \text{ \AA}$ (triángulos abajo). (b) $H=68$ (círculos), 78 (cuadrados), 88 (rombos), 98 (triángulos arriba), 108 (triángulos izquierda) y 118 (triángulos abajo).

mental y el integrando a diferentes presiones estudiadas. En esta memoria se presentan los resultados obtenidos para la función de distribución de tamaños de poros de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al aplicar este procedimiento.

Antes de resolver directamente la ecuación por el método descrito en el párrafo anterior es necesario reescribir la integral de adsorción de una manera más práctica. La ecuación (3.5) se puede discretizar de la siguiente forma:

$$\Gamma^{exp}(P_i) = \sum_{j=1}^{n_{poros}} \rho(H_j, P_i) f(H_j) \Delta H_j \quad (6.8)$$

donde el índice j representa los diferentes tamaños de poros considerados, $\rho(H_j, P_i)$ es la adsorción de nitrógeno en un poro cilíndrico de tamaño H_j a la presión P_i , $f(H_j)$ la función de distribución para el tamaño H_j , ΔH_j el espaciado escogido para resolver numéricamente la integral de adsorción y n_{poros} el número de puntos de integración. La ecuación (6.8) representa en realidad un conjunto de ecuaciones con $i = 1, n_{exp}$, donde n_{exp} es el número de presiones experimentales en las que se ha evaluado Γ . Como es habitual la ecuación (6.8) se resuelve a $T=77.35\text{K}$, la temperatura de saturación del nitrógeno homogéneo a condiciones normales de presión.

El problema de obtener $f(H)$ se reduce entonces a resolver el conjunto de ecuaciones dadas por (6.8) respecto a la función de distribución de tamaños de poros evaluada en diferentes puntos H_j . Para ello, como en otros trabajos de la literatura [142–144] se propone una forma funcional plausible para la función $f(H)$ que depende de un cierto número de parámetros que definen la estructura de la función. Para determinar los valores de estos parámetros se utiliza un algoritmo de minimización que asegure el mejor ajuste a los datos experimentales de la adsorción de nitrógeno. Esto permite escribir la ecuación integral en forma de una función objetivo dependiente de los parámetros que caracterizan la función de distribución:

$$F = \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left\{ \Gamma^{exp}(P_i) - \sum_{j=1}^{n_{poros}} \rho(H_j, P_i) f(H_j) \Delta H_j \right\}^2 \quad (6.9)$$

donde n_{exp} es el número de presiones experimentales medidas en la isoterma de adsorción. F es la función objetivo a minimizar que depende de los parámetros de la función $f(H)$. En este trabajo $n_{poros} = 50$ y $n_{exp} \approx 40$, lo que asegura que la ecuación integral se puede resolver por este método [142–144].

La estructura de poros individuales no conectados viene descrita por la función de distribución de tamaños de poros $f(H)$. Esta función debe ser positiva en todo el rango de tamaños de poros considerados en el análisis. Para el caso de materiales adsorbentes amorfos como la alúmina es plausible suponer que la función $f(H)$ es continua para todos los valores de H . Se han utilizado en la literatura diversas funciones para modelizar la estructura de este tipo de adsorbentes, entre ellas la distribución gamma y la logarítmica normal [142–144]. En este trabajo se ha decidido usar la función de distribución logarítmica

normal, que se define de la forma:

$$f(H) \doteq \sum_{k=1}^m \frac{\alpha_k}{\gamma_k H (2\pi)^{1/2}} \exp \left\{ \frac{-(\ln H - \beta_k)^2}{2\gamma_k^2} \right\} \quad (6.10)$$

donde k representa cada modo (pico), m es el número de modos de la distribución y α_k , β_k y γ_k son parámetros que definen la amplitud, valor medio y dispersión del modo k respectivamente. Estos parámetros, tratados como ajustables, poseen unos valores óptimos que describen la isoterma de adsorción de nitrógeno experimental de la mejor forma posible. El número de modos de la función es arbitrario siempre que $f(H)$ contenga la suficiente flexibilidad. En la práctica, el número de modos m está directamente relacionado con el número de puntos de inflexión que presenta la isoterma de adsorción experimental. En este trabajo se han utilizado dos valores distintos, $m = 2$ y $m = 3$.

Para determinar la función $f(H)$ de la alúmina mediante el procedimiento indicado anteriormente es preciso conocer, además de la isoterma de adsorción experimental, las isotermas de adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con los tamaños considerados en la ecuación (6.9). Para ello se han utilizado las isotermas presentadas en la sección anterior y obtenidas mediante la aplicación de la teoría funcional de la densidad [268]. El número de puntos experimentales en los que se ha determinado la isoterma de adsorción experimental y de tamaños de poros considerados (50 tamaños diferentes que van desde los 8 hasta los 128 Å en intervalos de 2.5 Å) se encuentran dentro del límite considerado como aceptable para que el proceso de optimización pueda llevarse a cabo [142].

Distribución de tamaños de poros con tres modos

Se ha usado el método de Marquart-Levenberg [185] para resolver el problema de optimización no lineal planteado en la ecuación (6.9). Los valores de los parámetros obtenidos en este trabajo al utilizar tres modos en la función $f(H)$ se presentan en la tabla 6.3. La figura 6.15 muestra las isotermas de adsorción del nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $T=77.35\text{K}$. Los círculos son los resultados experimentales tomados de la literatura [269], los cuadrados representan las predicciones obtenidas en el ajuste de los datos proporcionados por la teoría funcional de la densidad y las líneas discontinuas son únicamente guías para los ojos. Como se aprecia en la figura el modelo de poro independiente junto con la teoría funcional de la densidad de Kierlik y Rosinberg son capaces de describir la isoterma de adsorción en todo el rango de presiones experimentales, especialmente a presiones altas. El acuerdo entre ambos resultados es excelente. Las desviaciones existentes entre los datos experimentales y las predicciones de la teoría pueden deberse a diferentes causas: el modelo de poro independiente no tiene en cuenta la conectividad entre los poros, la teoría funcional de la densidad de Kierlik y Rosinberg, como todos los funcionales que existen en la actualidad, no describe correctamente el comportamiento de un fluido unidimensional (en poros estrechos el sistema se comporta como un fluido con una única dimensión), la aproximación de

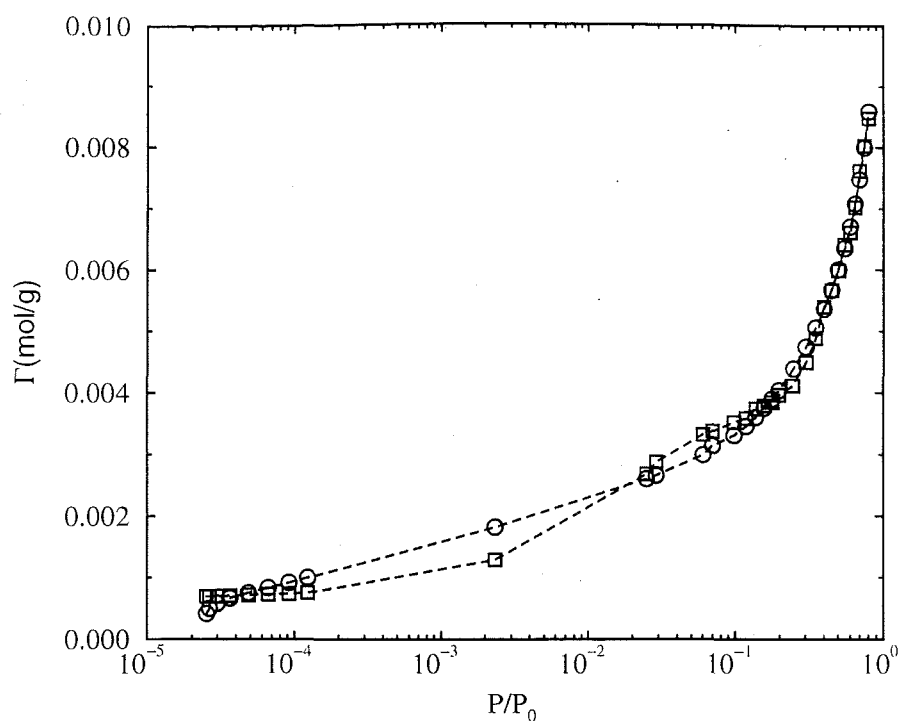


Figura 6.15: Isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales y los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros trimodal. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

campo medio utilizada en la teoría sobreestima la temperatura crítica real del nitrógeno en su fase homogénea, etc.

La isoterma de adsorción de la figura anterior se ha obtenido al utilizar las isothermas modelos de la sección 6.2 y la función de distribución de tamaños de poros trimodal calculada en el ajuste. Como se puede apreciar en la figura 6.16 esta función posee tres picos bien diferenciados que se extienden en un amplio rango de tamaños de poros. La región más amplia y con mayor peso es la que corresponde al rango de mesoporos y que está representada por un pico ancho centrado alrededor de los 38.375Å. Esta contribución a la distribución de tamaños es de esperar debido a la forma de la isoterma de adsorción experimental del nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a la información estructural de que se dispone [269]. Existen otros dos máximos en la función de distribución, uno centrado en torno a

k	α_k	β_k	γ_k	$c_k(\text{cm}^3/\text{g})$
1	0.007028	2.076096	0.003014	0.007853
2	0.033092	2.602403	0.018584	0.033092
3	0.292874	3.829773	0.439148	0.290053

Tabla 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.

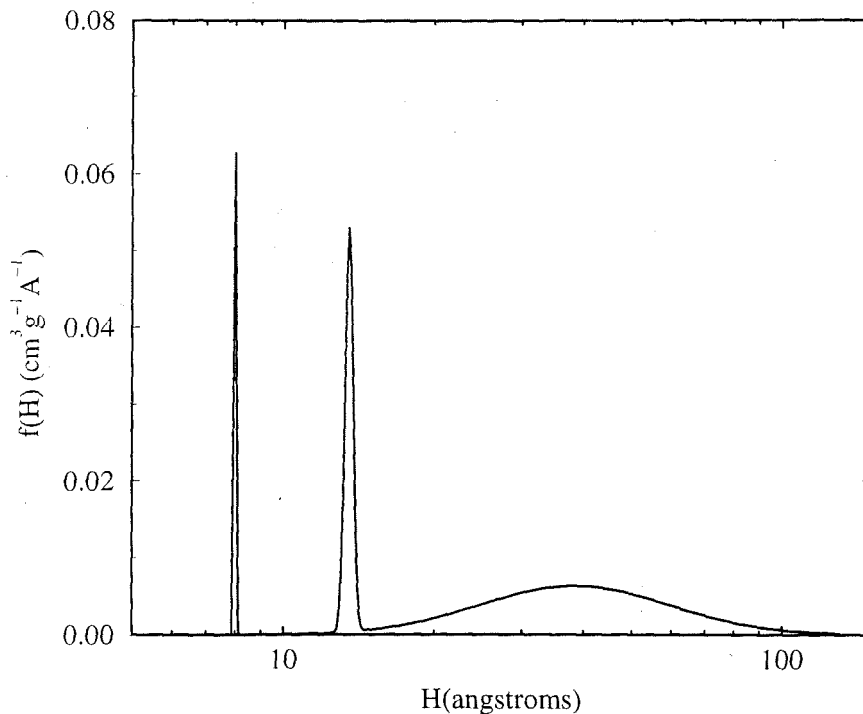


Figura 6.16: Distribución de tamaños de poros trimodal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando la teoría funcional de la densidad.

los $8\text{\AA}$ (región de ultramicroporos) y el otro alrededor de los $13.5\text{\AA}$ (región de microporos) aproximadamente. Es importante mencionar que la función $f(H)$ obtenida en este trabajo es *efectiva*, ya que como se ha comentado existen multitud de efectos microscópicos que no se han modelado explícitamente. El procedimiento, y por lo tanto los resultados obtenidos, deben considerarse como un primer paso hacia una mayor comprensión de la estructura compleja de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Una de las ventajas de las teorías basadas en una visión microscópica del sistema frente a los experimentos y modelos macroscópicos es que en ocasiones se pueden estudiar por separado los diferentes efectos que producen sobre un determinado comportamiento. En este caso se han analizado las contribuciones de los diferentes tamaños de poros que forman la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la isoterma de adsorción de N_2 a $T=77.35\text{K}$. Esto permite conocer a qué presiones contribuyen mayoritariamente determinados tamaños de poros. Puesto que $f(H)$ es una función trimodal es posible expresarla, según la ecuación (6.10), de la forma:

$$f(H) = f^{(1)}(H) + f^{(2)}(H) + f^{(3)}(H) \quad (6.11)$$

donde $f(H)$ es la distribución completa y $f^{(i)}$, con $i = 1, 2, 3$, representan los picos de $f(H)$ correspondientes a los modos i de la distribución. Puesto que la integral de adsorción es lineal respecto a la función $f(H)$ (ecuaciones (3.5) y (6.8)), la adsorción completa se expresa de la forma:

$$\Gamma(P) = \Gamma^{(1)}(P) + \Gamma^{(2)}(P) + \Gamma^{(3)}(P) \quad (6.12)$$

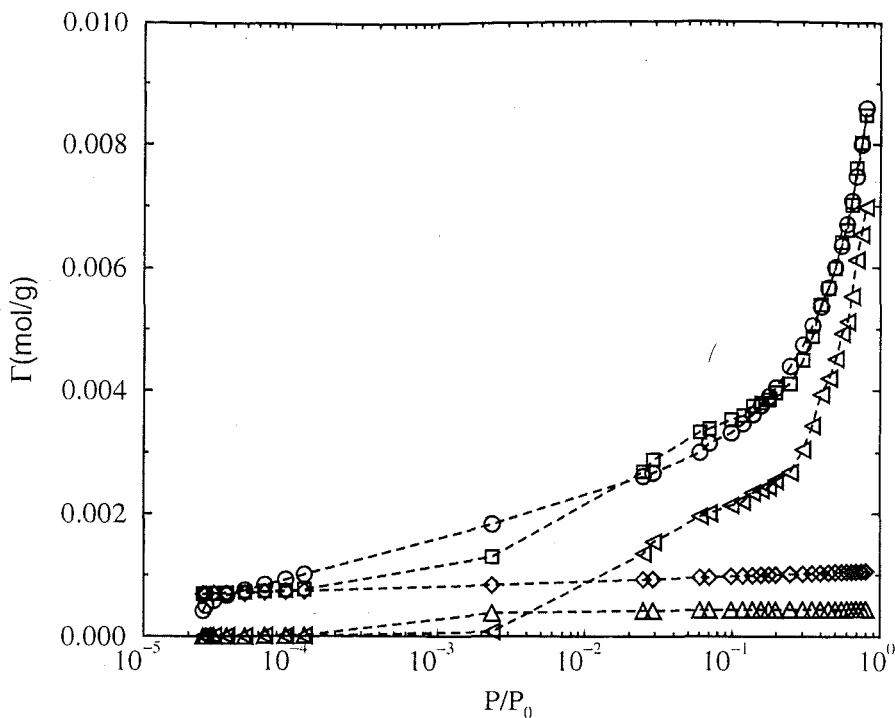


Figura 6.17: Isotermas de adsorción de nitrógeno total y parciales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados los resultados predichos por la teoría y el resto de símbolos son las isotermas parciales correspondientes a los modos centrados en 8Å (rombos), 13.5Å (triángulos arriba) y 38.375Å (triángulos izquierda). Las curvas discontinuas son una guía para los ojos.

donde la adsorción total, $\Gamma(P)$, es igual a la suma de las contribuciones parciales a la adsorción, $\Gamma^{(i)}(P)$ ($i = 1, 2, 3$), debidas a cada uno de los distintos modos i de la distribución de tamaños de poros.

En la figura 6.17 aparece la isoterma de adsorción total junto con las contribuciones parciales asociadas a cada modo. Por comparación también se muestra la isoterma de adsorción experimental. Los círculos son los resultados experimentales, los cuadrados la isoterma total y los rombos, triángulos arriba y triángulos izquierda representan las isotermas parciales correspondientes a los modos de la distribución centrados en $H=8$, 13.5 y 38.375Å respectivamente. Como se puede observar la forma de la curva experimental viene determinada básicamente por la adsorción en los mesoporos (triángulos izquierda). A bajas presiones, $P/P_0 \leq 10^{-4}$ aproximadamente, los únicos tamaños de poros que contribuyen a la forma de la isoterma de adsorción son los ultramicroporos. A presiones intermedias, $10^{-4} \leq P/P_0 \leq 10^{-3}$ aproximadamente, ocurre lo mismo con los microporos (triángulos arriba). Por último, para $P/P_0 \geq 10^{-3}$ aproximadamente, son los mesoporos los que contribuyen mayoritariamente a la isoterma de adsorción real (los otros poros están completamente saturados). La figura 6.17 también indica claramente la preferencia de llenado de poros en el sistema. A bajas presiones las moléculas de N_2 se adsorben preferencialmente en los poros más pequeños (en estas condiciones los poros grandes no se llenan debido

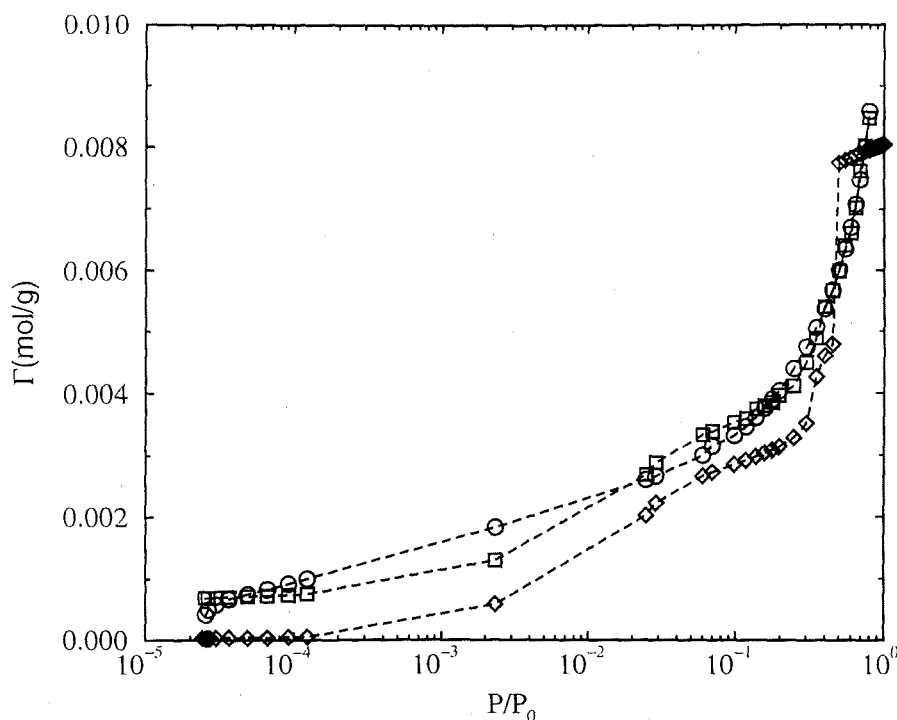


Figura 6.18: Isotherma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros trimodal y son los rombos los datos obtenidos al utilizar la aproximación dada por la ecuación (6.13) con tres modos. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

esencialmente a que la energía del sistema es del mismo orden que si estuvieran en el *bulk*). Al aumentar la presión los poros más pequeños (ultramicroporos) se saturan, tal y como se puede observar en la figura. A partir de este punto, $P/P_0 \geq 10^{-4}$ aproximadamente, comienza el llenado de los siguientes tamaños de poros, los microporos. Estos también se condensan a presiones relativamente bajas. Se si aumenta aun más la presión comienza el llenado de los mesoporos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este proceso es energéticamente muy favorable debido al enorme tamaño de los poros y la posibilidad de acomodar fácilmente multitud de capas de moléculas de N_2 adsorbidas. De hecho este proceso es el que caracteriza fundamentalmente la isoterma de adsorción total, propia de materiales con mesoporos en los que no se produce saturación completa en el límite $P/P_0 \rightarrow 1$.

Una de las soluciones más usuales utilizadas en la literatura para representar un adsorbente poroso con una distribución de poros consiste en aproximar $f(H)$ de la forma:

$$f(H) \approx \sum_{k=1}^m c_k \delta(H - H_k) \quad (6.13)$$

donde $\delta(H - H_k)$ son funciones de distribución δ de Dirac centradas en los tamaños de poros H_k , con $k = 1, \dots, m$, siendo m el número de picos de la distribución y c_k son ciertos pesos asociados a cada modo. Se puede demostrar que, para que la distribución definida

mediante la ecuación (6.13) tenga el mismo área que la función obtenida en el proceso de optimización, las constantes c_k deben representar el área bajo cada uno de los modos de la distribución mostrada en la figura 6.16.

Se ha analizado el área bajo la curva de la función de distribución de tamaños de poros mostrada en la figura 6.16. El área total representa el volumen de poro accesible a las moléculas de nitrógeno, cuyo valor es $0.330998\text{ cm}^3/\text{g}$. También se ha calculado el área bajo los tres picos que forman la función. Los resultados obtenidos, mostrados en la tabla 6.3, son las áreas de los poros asociados a los máximos de la distribución centrados en los tamaños de poros $H=8$, 13.5 y $38.375\text{\AA}$ respectivamente. El conjunto de poros que se encuentran alrededor del último pico de la distribución aporta mayor volumen a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que el resto de tamaños de poros, como es de esperar.

La figura 6.18 muestra los resultados obtenidos para la isoterma de adsorción y la comparación con los experimentos. Los círculos corresponden a los datos experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando la $f(H)$ completa y los rombos representan los resultados de la teoría utilizando la aproximación dada por la ecuación (6.13). Como se puede apreciar la ecuación (6.13) es capaz de describir, al menos cualitativamente, el comportamiento de la isoterma de adsorción de N_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un amplio rango de presiones. A bajas presiones la aproximación (6.13) subestima la isoterma de adsorción real, especialmente a las presiones más bajas. Este comportamiento es de esperar ya que únicamente se han considerado dos tamaños de poros de la región de microporos ($H=8$ y $13.5\text{\AA}$). La región de altas presiones, por encima de $P/P_0=10^{-1}$, no se describe correctamente. Como se puede observar la isoterma predicha por la aproximación (6.13) exhibe condensación capilar en esta región. Esto ocurre esencialmente debido a que únicamente se está considerando un único poro que representa la región de los mesoporos. La isoterma real está formada por la combinación de isotermas de adsorción individuales que también presentan condensación capilar, pero la suma de la adsorción todos los poros que contribuyen a la isoterma en esas condiciones produce una curva continua. Este comportamiento queda perfectamente descrito al utilizar un número mayor de tamaños de poros, aunque finito, como muestra la isoterma resultado del análisis realizado en este trabajo (cuadrados en la figura 6.18).

k	α_k	β_k	γ_k	$c_k(\text{cm}^3/\text{g})$
1	0.239029	2.444069	0.050045	0.239029
2	0.300856	3.822803	0.451516	0.297745

Tabla 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 corresponden a las áreas asociadas a cada uno de los picos y representan el volumen del conjunto de poros de cada máximo de la distribución.

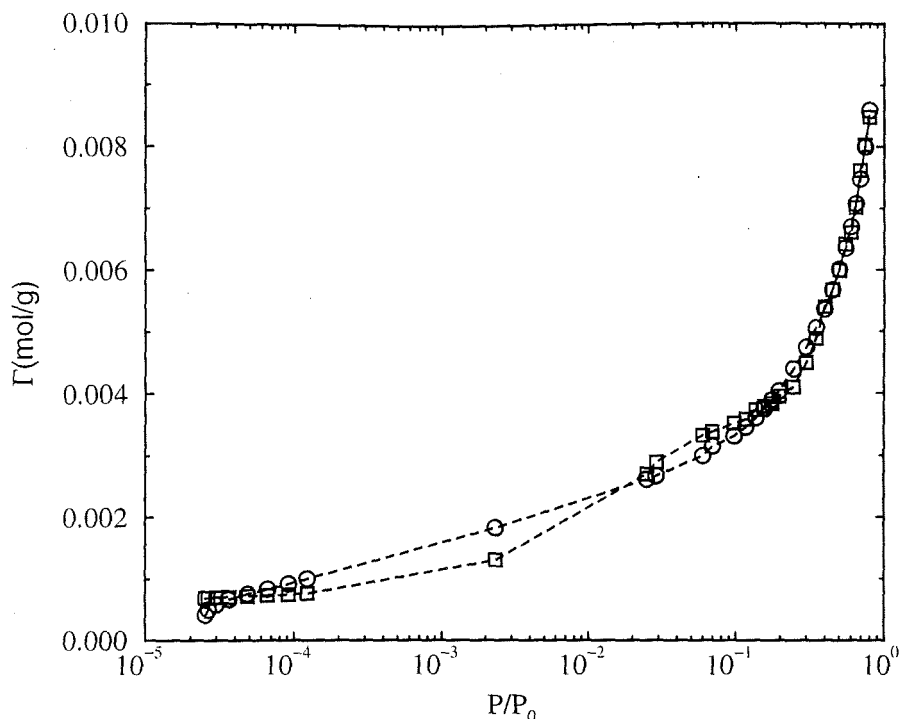


Figura 6.19: Isotherma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales y los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros bimodal. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

Distribución de tamaños de poros con dos modos

Del mismo modo que para el caso de una distribución de tamaños de poros con tres modos, se ha aplicado el procedimiento de optimización sobre la función incógnita suponiendo que $f(H)$ está compuesta por dos modos. Una vez aplicado el método se ha obtenido la isoterma de adsorción que se muestra en la figura 6.19. Los círculos representan los mismos resultados experimentales mostrados en las figuras anteriores [269], los cuadrados corresponden a las predicciones al ajustar los experimentos a una función $f(H)$ con dos modos y las líneas son sólo guías para los ojos. Los valores de los parámetros que caracterizan la función de distribución obtenida se muestran en la tabla 6.4. Como se puede observar en la figura 6.19, el acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones de la teoría funcional de la densidad son excelentes en todo el rango de presiones estudiadas, especialmente en las proximidades de la presión de condensación del N_2 en el *bulk*. Los resultados obtenidos al utilizar una función de distribución con dos modos son idénticos a los que proporciona una $f(H)$ con tres modos (ver figura 6.15).

Se ha representado también en este caso la función de distribución de tamaños de poros utilizada para obtener la isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La figura 6.20 muestra como se comporta $f(H)$ en función del tamaño de poro para el caso de dos modos. La distribución exhibe dos picos centrados en los tamaños $H=11.5$ y $37.25\text{\AA}$ aproximadamente. La región de mesoporos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se describe por un modo prácticamente

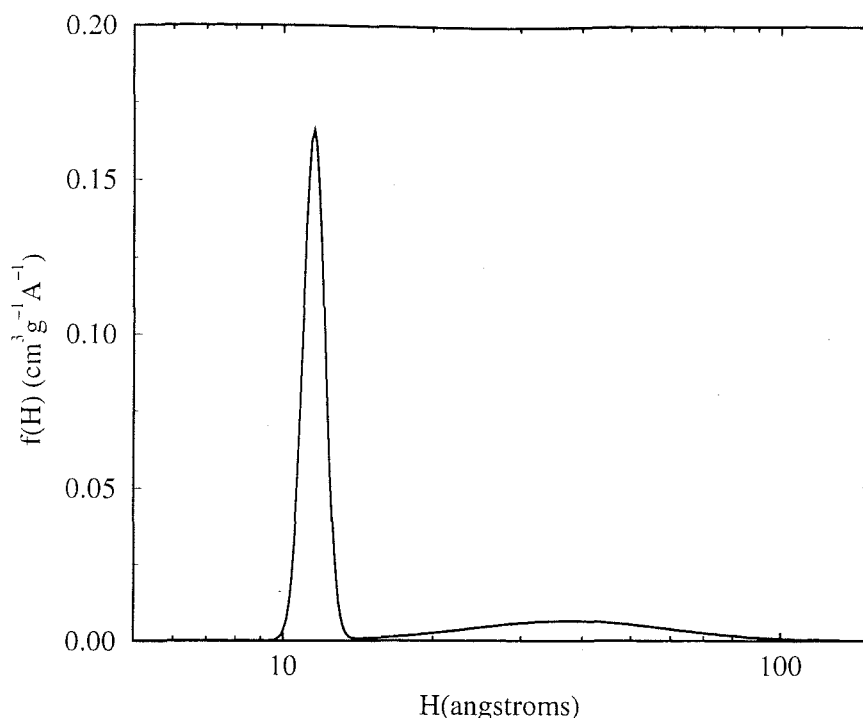


Figura 6.20: Distribución de tamaños de poros bimodal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando la teoría funcional de la densidad.

idéntico al que aparece en la figura 6.16. De hecho, tanto el valor de H en el se encuentran centrados como el área encerrada bajos los dos picos son esencialmente iguales. La región de microporos y ultramicroporos, antes representada por dos picos (ver figura 6.16), ahora se describe mediante un único modo centrado en un valor intermedio, $H=11.5\text{\AA}$, situado entre los valores 8 y $13.5\text{\AA}$. Esto indica que la nueva distribución de tamaños de poros representa, de manera *efectiva*, la presencia de los dos picos anteriores.

Se ha descompuesto la función de distribución de tamaños de poros con dos modos de manera equivalente a como se ha llevado a cabo en la sección 6.3.1. De este modo se han estudiado las componentes de la isoterma de adsorción total en función de las dos regiones de tamaños de poros obtenidas en la figura 6.20. La figura 6.21 muestra los resultados obtenidos en este caso. Los círculos son los resultados experimentales tomados de la literatura [269] y los rombos y los triángulos representan las isotermas de adsorción parciales correspondientes a los modos de la distribución centrados en $H=11.5$ y $37.25\text{\AA}$ respectivamente. Por comparación también se han representado las predicciones utilizando la función de distribución completa (cuadrados). Como se puede observar el análisis de las componentes de la isoterma de adsorción es similar al de la sección 6.3.1. En este caso también el material llena preferencialmente los poros de la región de microporos a presiones bajas, mientras que los mesoporos permanecen vacíos o prácticamente sin adsorber moléculas N_2 . A medida que la presión aumenta ($P/P_0 \approx 10^{-3}$) los microporos se van condensando y comienza el llenado de los mesoporos, que en definitiva son los que definen esencialmente la forma de la isoterma de adsorción en un amplio rango de presiones

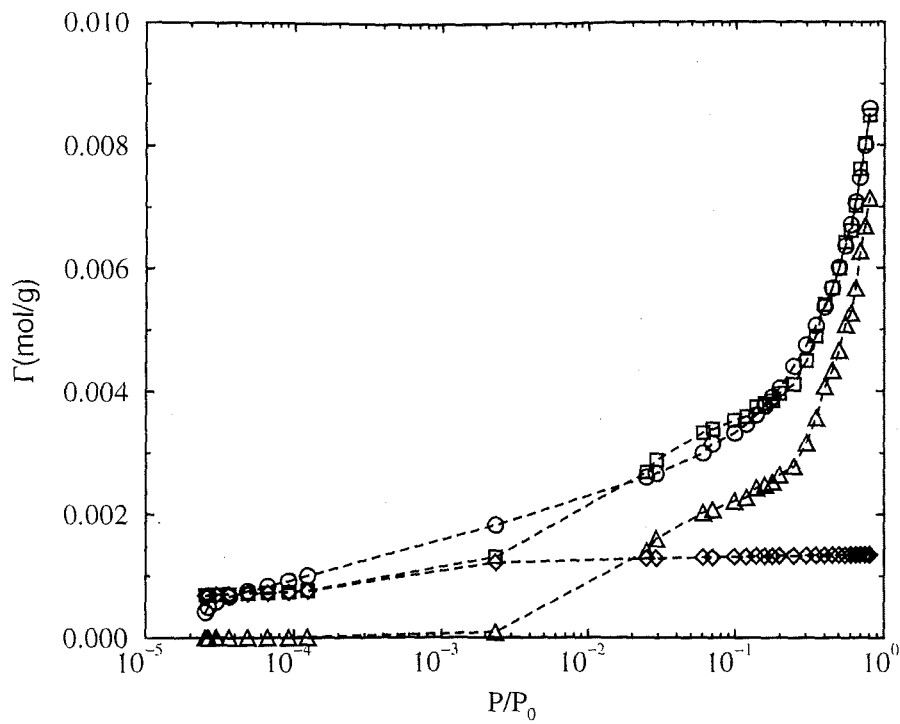


Figura 6.21: Isotermitas de adsorci3n de nitrgeno total y parciales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los c3rculos representan los resultados experimentales, los cuadrados los resultados predichos por la teor3a y el resto de s3mbolos son las isotermitas parciales correspondientes a los modos centrados en 11.5Å (rombos), y 37.25Å (tri3ngulos). Las curvas discontinuas son una gu3a para los ojos.

reducidas.

Por 3ltimo, y de forma completamente an3loga a como se ha llevado a cabo en la secci3n 6.3.1, se ha estudiado la isotermita de adsorci3n de N_2 mediante una aproximaci3n sencilla en la que el material poroso se representa con dos tamaos de poros. Estos dos tamaos se eligen de modo que coincidan con los valores de H en los que la funci3n de distribuci3n obtenida presenta m3ximos. La forma funcional matem3tica que modela esta aproximaci3n viene dada por la ecuaci3n (6.13), donde $m = 2$ y los valores de las constantes c_k se muestran en la tabla 6.4. Los resultados de esta aproximaci3n aparecen en la figura 6.22. Los c3rculos representan los resultados experimentales y los rombos corresponden a las predicciones del modelo considerando 3nicamente los dos tamaos de poros. Por comparaci3n tambi3n se han representado las predicciones obtenidas al utilizar todos los tamaos de poros presentes en la funci3n $f(H)$. Como se puede observar el acuerdo entre experimentos y predicciones del modelo con dos poros es 3nicamente cualitativo. La cantidad de mol3culas de nitrgeno adsorbidas se sobreestima en todo el rango de presiones experimentales. Como en el caso mostrado en la figura 6.18, el modelo con dos tamaos exhibe condensaci3n capilar debido a las razones explicadas con anterioridad. El desacuerdo existente entre resultados experimentales y las predicciones del modelo es mayor que en el caso de la figura 6.18. Esto es debido a la disminuci3n de n3mero de

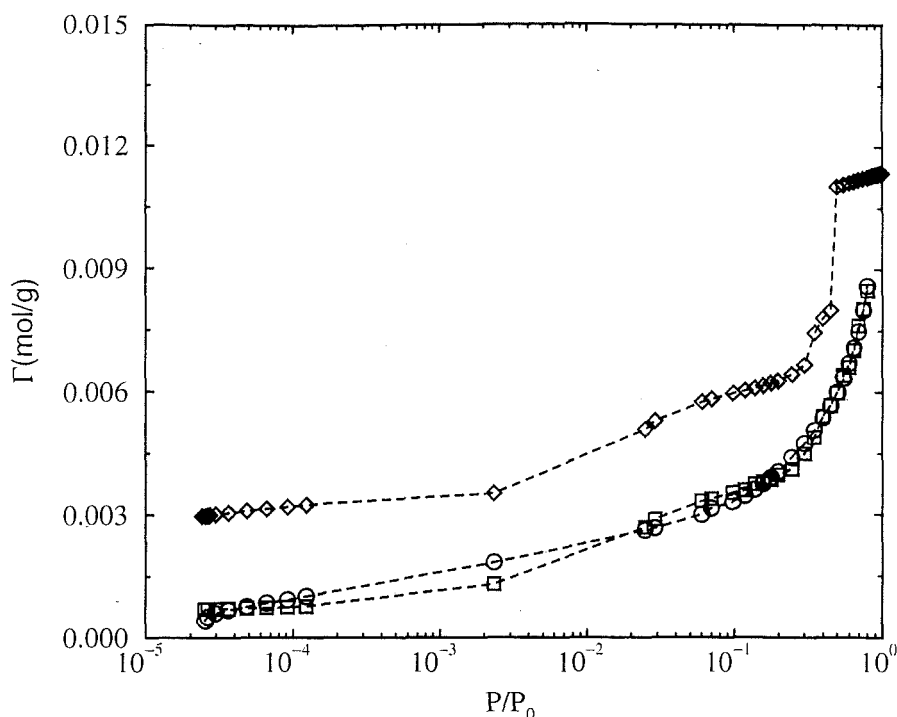


Figura 6.22: Isoterma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros bimodal y los rombos son los datos obtenidos al utilizar la aproximación dada por la ecuación (6.13) con dos modos. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

tamaños considerados al calcular la integral de adsorción.

Aunque la descripción de la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante una distribución trimodal es simplificada es sin duda más realista que el uso de dos tamaños una bimodal. Se ha necesario por tanto no solo mejorar el modelo sino también el procedimiento para resolver la integral de adsorción.

6.4 Conclusiones

Se ha presentado un modelo molecular simplificado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alúmina dopada con moléculas CuCl) para describir la adsorción de diferentes moléculas en este material poroso. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un adsorbente amorfo que contiene poros de diferentes tamaños y formas. Los poros se han modelado como cilindros estructurados formados por diferentes capas de esferas Lennard-Jones que representan los iones de oxígeno presentes en el adsorbente. Siguiendo diferentes estudios encontrados en la literatura se han dispuesto los iones en una red cúbica empaquetada centrada en las caras. Los resultados experimentales disponibles indican que las posiciones intersticiales de esta red están ocupadas por los iones de aluminio de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el modelo únicamente se han considerado los iones de oxígeno; el resto de iones y defectos en la superficie no se ha modelado explícitamente

aunque los valores de los parámetros moleculares incluyen implícitamente la presencia de estos iones.

Para estudiar la adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha utilizado una versión simplificada del modelo en el que todos los poros se representan con un único tamaño medio efectivo de poro. En el caso de la adsorción de etano y etileno puros en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se escoge el tamaño efectivo de poro y los parámetros de interacción sólido-fluido de manera que reproduzcan la forma y los datos experimentales de las isothermas de adsorción correspondientes. Para modelar la presencia de las moléculas CuCl sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha disminuido el diámetro efectivo del modelo y se han modificado los valores de los parámetros moleculares debido al apantallamiento que sufren las moléculas en el interior del poro. En todos los casos se ha resuelto el modelo utilizando las técnicas de simulación molecular en el colectivo gran canónico. Los resultados obtenidos se han comparado con los datos experimentales disponibles en la literatura. Se ha encontrado un excelente acuerdo entre ambos resultados en prácticamente todos los casos. Para la adsorción de etileno en CuCl/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha comprobado que el modelo presenta saturación a presiones altas mientras que los resultados obtenidos en el laboratorio indican que el material no se satura. Lo que realmente ocurre en el modelo es que se utiliza un único poro de tamaño fijo que a las condiciones de trabajo se satura. El adsorbente real, formado por multitud de poros de diferentes tamaños, es capaz de acomodar nuevas moléculas adsorbidas en poros mayores.

Se ha utilizado el mismo modelo molecular para predecir el comportamiento de mezclas etano/etileno en CuCl/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Puesto que los parámetros moleculares no dependen de las condiciones termodinámicas de trabajo es de esperar que el modelo prediga, al menos cualitativamente, el comportamiento de las mezclas. Se ha estudiado la dependencia de la selectividad del etileno frente al etano con la presión y la composición de la mezcla en el fluido homogéneo. Se ha encontrado que el material adsorbente es capaz de separar etileno de etano a diferentes condiciones termodinámicas. El estudio también ha permitido determinar las condiciones óptimas de separación para los casos estudiados.

El modelo presentado con un único tamaño efectivo de poro no permite explicar de forma satisfactoria la adsorción de este tipo de sustancias en el adsorbente ya que incluye escasa información estructural de la alúmina real. Se ha utilizado el modelo de poro cilíndrico estructurado considerando que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está formada por cilindros independientes con diferentes tamaños. Este modelo es también muy simplificado ya que no contiene información sobre las diferentes formas de los poros presentes ni sobre la conectividad de éstos. Sin embargo estos efectos se encuentran incluidos de manera efectiva de modo que el material poroso está descrito por un modelo en el que todas las heterogeneidades se encuentran incorporadas en la función de distribución de tamaños de poros.

Se ha utilizado la teoría funcional de la densidad para obtener los perfiles de la densidad y las isothermas de adsorción de nitrógeno en poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un amplio rango de tamaños de poros, desde los ultramicroporos a los mesoporos (por encima de los 100Å). Los resultados obtenidos muestran que la presión de llenado de los poros, como función de sus tamaños, presenta un mínimo debido a la exsistencia de microporos

en el material. También se han estudiado los diferentes comportamientos de adsorción encontrándose condensación capilar, llenado continuo de los poros y transición de capas (*layering transition*) $0 \rightarrow 1$.

Los resultados obtenidos mediante teoría funcional de la densidad se han utilizado para resolver la ecuación integral de adsorción, junto con los datos experimentales de la isoterma de adsorción de nitrógeno y se ha calculado la distribución de tamaños de poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han utilizado dos parametrizaciones de funciones de distribución diferentes (con dos y tres modos) que proporcionan una descripción de la isoterma de adsorción del N_2 en excelente acuerdo con los resultados experimentales disponibles en la literatura. Estos resultados han permitido analizar el proceso de llenado de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y conocer qué tamaños de poros contribuyen a la isoterma de adsorción a determinadas presiones de llenado. Los resultados obtenidos para la función de distribución con tres modos son más realistas que los proporcionados por la descripción con dos modos ya que incorporan información estructural más detallada.

La teoría propuesta representa un primer intento de modelar a un nivel molecular y de la forma más simplificada posible la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para predecir cuantitativamente la adsorción de nitrógeno en el adsorbente. Estos resultados permiten conocer el material de forma más precisa y de este modo proponer nuevos modelos más realistas para su investigación.

Capítulo 7

Conclusiones y futuras líneas de trabajo

En este trabajo se han aplicado las técnicas de modelado molecular a problemas de interés en ingeniería química. Estos métodos, basados en una visión microscópica del sistema, permiten obtener las propiedades de sistemas complejos reales con gran precisión y confianza. El modelado molecular utiliza, desde un punto de vista microscópico, la hipótesis fundamental del estudio de los fenómenos naturales: los sistemas físicos deben idealizarse lo máximo posible de modo se tengan en cuenta las características relevantes del problema. El éxito de una teoría molecular depende en gran medida en distinguir entre las características que son esenciales y las que son incidentales. Una vez que el modelo propuesto describe correctamente la fenomenología del sistema se puede refinar para obtener un mejor acuerdo con los resultados experimentales observados.

Esta tesis ha demostrado que las técnicas de la mecánica estadística (teoría y simulación molecular) son capaces de predecir con gran precisión el comportamiento de sistemas complejos de interés industrial, a diferencia de lo que ocurre con la mayoría de teorías fenomenológicas empleadas tradicionalmente. Estas técnicas de modelización molecular se han aplicado a dos problemas de gran importancia tecnológica: el equilibrio de fases de mezclas complejas y el estudio de adsorción y caracterización de materiales adsorbentes amorfos.

Para el estudio del equilibrio de fases en sistemas complejos multicomponentes se ha utilizado, desarrollado y extendido la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes SAFT. Esta ecuación de estado, basada en una teoría de perturbaciones termodinámica, constituye la ecuación más sofisticada y quizás más precisa utilizada hoy en día para la descripción y predicción de propiedades termodinámicas y equilibrio de fases en sistemas de interés en ingeniería química. En este trabajo se ha extendido la SAFT para describir cadenas heteronucleares Lennard-Jones. La ecuación obtenida, denominada *Soft-SAFT*, describe la termodinámica y la estructura (función de distribución) del fluido de referencia mediante expresiones específicamente válidas para el sistema Lennard-Jones. Además, se han llevado a cabo dos extensiones adicionales: la incorporación de un fluido de referencia de dímeros,

en lugar de uno de monómeros, para el caso de mezclas y la modificación de la ecuación para describir cadenas ramificadas. Uno de los pasos más importantes llevados a cabo en el modelado molecular es la comparación de las predicciones de las teorías con los resultados exactos obtenidos mediante simulación molecular. Esta comparación ha permitido validar las ecuaciones propuestas en este trabajo. Una vez realizada esta comprobación se ha utilizado la *Soft-SAFT* para predecir el equilibrio de fases de sistemas reales de interés: hidrocarburos puros (n-alcanos, 1-alquenos y 1-alcanoles), mezclas binarias y ternarias de n-alcanos, líneas críticas, miscibilidad parcial y puntos tricríticos en mezclas binarias de alcanos, y solubilidad de hidrocarburos en disoluciones acuosas. En todos los casos se han comparado las predicciones teóricas con resultados experimentales encontrándose un excelente acuerdo entre ambos.

En la segunda parte de esta tesis se ha estudiado en detalle la adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando procedimientos similares a los empleados en el estudio del equilibrio de fases de hidrocarburos. Se han propuesto dos modelos simplificados que describen a nivel molecular la estructura de estos adsorbentes amorfos. El primer modelo, en el que el material poroso se describe mediante un único tamaño medio de poro efectivo, se ha resuelto mediante simulación molecular y se ha comprobado que describe correctamente los resultados experimentales. Sin embargo este modelo no describe cuantitativamente la adsorción en todo el rango de condiciones termodinámicas. El segundo modelo tiene en cuenta la existencia de diferentes tamaños de poro en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se ha estudiado en detalle la estructura interna de este material y se ha caracterizado mediante adsorción de nitrógeno. Para obtener la función de-distribución de tamaños de poro se han utilizado los datos experimentales de la adsorción de nitrógeno y las predicciones de las isothermas de adsorción en poros individuales de alúmina con diferentes tamaños calculadas en esta tesis mediante teoría funcional de la densidad. Esto ha permitido describir cuantitativamente la isoterma de adsorción experimental en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtener una distribución de tamaños efectiva y analizar el proceso de llenado de los poros en función de los tamaños existentes en el material.

Los resultados obtenidos han abierto nuevas líneas de investigación que involucran la aplicación de las ecuaciones y modelos obtenidos en otros sistemas. Los cálculos llevados a cabo también ponen de manifiesto las posibles mejoras que se pueden incluir en futuros trabajos. A continuación se detallan las líneas más relevantes.

En el caso del estudio del equilibrio de fases mediante la *Soft-SAFT* existen posibilidades de nuevas aplicaciones y extensiones de la propia ecuación. En el primer caso sería interesante aplicar la *Soft-SAFT* al estudio de diagramas de fases entre sustancias asociantes (asociación cruzada) en sistemas binarios y ternarios, disoluciones poliméricas, y extender el estudio de líneas críticas y puntos tricríticos a otros sistemas como disoluciones bimodales de polímeros. Otro campo amplio y poco estudiado es el estudio de propiedades de exceso mediante esta teoría. Desde un punto de vista más teórico se debería encontrar el diagrama de fases global de la *Soft-SAFT*, lo que permitiría conocer *a priori* si son posibles determinados fenómenos o tipos de comportamiento para unos valores dados de

los parámetros moleculares. También es casi imprescindible incluir en la energía libre de la ecuación un término que describa las interacciones electrostáticas de largo alcance (momentos dipolares y cuadrupolares). Por último mencionar la incapacidad de la ecuación de estado en la descripción correcta del comportamiento crítico de los sistemas. Esta modificación requerirá el uso de las técnicas de grupo de renormalización y de cálculo numérico para hacer la ecuación tratable desde un punto de vista computacional.

En el modelado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sería interesante estudiar la adsorción de etano y etileno y otras mezclas olefinas/parafinas utilizando el modelo con diferentes tamaños de poro. La teoría funcional de la densidad, utilizada para describir la adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se puede usar para predecir otras propiedades de interés, como calores isotéricos de adsorción. A más largo plazo se hace necesario mejorar el modelo microscópico de la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando nuevas técnicas desarrolladas recientemente y que permiten *imitar* las condiciones de fabricación y diseño de este tipo de materiales. Estos novedosos modelos incluyen explícitamente, y de manera relativamente sencilla, la conectividad entre los diferentes poros existentes en los materiales amorfos.

Apéndice A

Ecuación de estado y función de distribución radial del fluido de referencia Lennard-Jones

En este apéndice se detallan las ecuaciones de estado utilizadas en esta memoria para describir el fluido de referencia Lennard-Jones y la función de distribución radial de pares de esferas Lennard-Jones. Debido a la complejidad de ambas ecuaciones no existen expresiones analíticas derivadas teóricamente. Puesto que la exactitud de los resultados obtenidos a través de la *Soft-SAFT* depende fuertemente de la precisión con que se describen estas funciones, se han utilizado correlaciones analíticas ajustadas a resultados exactos de simulación. A continuación se comentan los detalles más importantes de las ecuaciones utilizadas.

Ecuación de estado de Johnson *et al.*

La energía libre de exceso reducida del fluido Lennard-Jones, propuesta originalmente por Johnson *et al.* [86], toma la forma:

$$A_r^* = \frac{A_r}{N\epsilon} = \sum_{i=1}^8 \frac{a_i}{i} (\rho^*)^i + \sum_{i=1}^6 b_i G_i \quad (\text{A.1})$$

donde los coeficientes a_i y b_i , que dependen únicamente de la temperatura (tabla A.1), contienen 32 parámetros lineales. Las funciones G_i se describen en términos de funciones exponenciales dependientes de la densidad y de un parámetro no lineal γ . A partir de la energía libre (A.1) se pueden obtener fácilmente todas las propiedades macroscópicas del sistema en unidades reducidas:

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon} = \rho^* T^* + \sum_{i=1}^8 a_i \rho^{*(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i \rho^{*(2i+1)} \quad (\text{A.2})$$

i	x_i	i	x_i
1	0.8623085097507421	17	6.398607852471505 10 ¹
2	2.9762187658220980	18	1.603993673294834 10 ¹
3	-8.4022301157960380	19	6.805916615864377 10 ¹
4	0.1054136629203555	20	-2.791293578795945 10 ³
5	-0.8564583828174598	21	-6.245128304568454
6	1.5827594701076010	22	-8.116836104958410 10 ³
7	0.7639421948305453	23	1.488735559561229 10 ¹
8	1.7531734143120480	24	-1.059346754655084 10 ⁴
9	2.7982917721903760 10 ³	25	-1.131607632802822 10 ²
10	-4.8394220260857657 10 ⁻²	26	-8.867771540418822 10 ³
11	0.9963265197721935	27	-3.986982844450543 10 ¹
12	-3.6980002912724930 10 ¹	28	-4.689270299917261 10 ³
13	2.0840122994346470 10 ¹	29	2.593535277438717 10 ²
14	8.3054021247172850 10 ¹	30	-2.694523589434903 10 ³
15	-9.5747997152030680 10 ²	31	-7.218487631550215 10 ²
16	-1.4777462292349940 10 ²	32	1.721802063863269 10 ²

Tabla A.3: Nuevos valores de la ecuación de estado modificada de Benedict-Webb -Rubin ajustados a los datos de simulación de Johnson *et al.* [86].

$$G_r^* = \frac{G_r}{N\epsilon} = \mu_r^* = A_r^* + \frac{P^*}{\rho^*} - T^*$$

(A.4)

donde A_r^* está dado por (A.1) y P^* por (A.2).

Ecuación de estado de Kolafa y Nezbeda

La energía libre de exceso reducida del fluido de referencia Lennard-Jones propuesta por Kolafa y Nezbeda [87] se expresa de la forma:

$$A^* = \frac{A}{N\epsilon} = A_{HS}^* + \rho^* T^* e^{-\gamma \rho^{*2}} \Delta B_{2,hBH}^* + \sum_i \sum_j C_{ij} T^{*i/2} \rho^{*j}$$

(A.5)

donde A_{HS}^* es la energía libre de Helmholtz reducida propuesta por Boublík y Nezbeda [88] para el fluido de esfera dura:

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

(A.6)

con η la fracción de empaquetamiento definida de la forma $\eta = (\pi/6)\rho^* d_{hBH}^{*3}$. El diámetro de esfera dura equivalente dependiente de la temperatura reducida, d_{hBH}^* , ha sido obtenido por Kolafa y Nezbeda [87] mediante la teoría de Barker-Henderson [14, 15]:

$$d_{hBH}^* = \sum_i c_i T^{*i/2} + c_{ln} \ln T^*$$

(A.7)

donde los valores de los coeficientes c_i y c_{ln} se muestran en la tabla A.4. $\Delta B_{2,hBH}^*$ es el

d_{hBH}		ΔB_2^*	
i	c_i	i	b_i
2	0.011117524	-7	-0.58544978
-1	-0.076383859	-6	0.43102052
0	1.080142248	-5	0.87361369
1	0.000693129	-4	-4.13749995
ln	-0.063920968	-3	2.90616279
		-2	-7.02181962
		0	0.02459877

Tabla 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)).

residuo del segundo coeficiente del virial que se puede expresar en función de la temperatura reducida de la forma:

$$\Delta B_{2,hBH}^* = \sum_i b_i T^{*i/2} \tag{A.8}$$

donde los valores de los coeficientes b_i se muestran en la tabla A.4.

El último término de la ecuación (A.5), que expresa la contribución residual de la teoría de perturbaciones de Kolafa y Nezbeda a la energía libre de Helmholtz del fluido Lennard-Jones, depende de la temperatura en potencias de $T^{*1/2}$ a través de las constantes obtenidas por estos autores y mostradas en la tabla A.5.

Función de distribución radial de pares del fluido Lennard-Jones

Johnson *et al.* [44] han obtenido la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones evaluada a la distancia de contacto, como función de la densidad y temperatura reducidas, $\rho^* = \rho\sigma^3$ y $T^* = k_B T/\epsilon$, en una amplio rango de condiciones termodinámicas ($0.005 \leq \rho^* \leq 1.25$ y $0.7 \leq T^* \leq 6.0$). Para ello han ajustado una forma funcional empírica

i	j	C_{ij}	i	j	C_{ij}	i	j	C_{ij}
0	2	2.01546797	-1	5	93.92740328	-4	2	-13.37031968
0	3	-28.17881636	-1	6	-27.37737354	-4	3	65.38059570
0	4	28.28313847	-2	2	29.34470520	-4	4	-115.09233113
0	5	-10.42402873	-2	3	-112.35356937	-4	5	88.91973082
-1	2	-19.58371655	-2	4	170.64908980	-4	6	-25.62099890
-1	3	75.62340289	-2	5	-123.06669187			
-1	4	-120.70586598	-2	6	34.42288969			

Tabla A.5: Coeficientes 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.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>
1	1	0.49304346593882	3	4	107.6370738172600
1	2	2.15283498947450	3	5	-66.6026497357200
1	3	-15.95568232901700	4	1	-7.3633150434385
1	4	24.03599966629400	4	2	51.5535653374530
1	5	-8.64379585139900	4	3	-40.5193692560980
2	1	-0.47031983115362	4	4	-38.7966926472180
2	2	1.14716474873760	4	5	44.6051391983780
2	3	37.88982802421100	5	1	2.9043607296043
2	4	-84.66712149117900	5	2	-24.4788128692910
2	5	39.64391410841100	5	3	31.5001867650400
3	1	5.03254862436200	5	4	-5.3368920371407
3	2	-25.91539922641900	5	5	-9.5183440180133
3	3	-18.86225131009000			

Tabla A.6: Constantes a_{ij} (ecuación A.9) para la función de distribución radial de un fluido Lennard-Jones evaluada a la distancia $r = \sigma$.

a resultados de simulación del fluido Lennard-Jones. El resultado final es una expresión analítica para $g_{LJ}(\sigma)$ de la forma:

$$g^{LJ}(\sigma) = 1 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 a_{ij}(\rho^*)^i (T^*)^{1-j}$$
(A.9)

donde los valores de las constantes a_{ij} , obtenidos a partir del ajuste, se muestran en la tabla A.6. La ecuación (A.9) es capaz de reproducir los datos de $g_{LJ}(\sigma)$ obtenidos en simulación con una desviación absoluta promedio del orden del 0.4%.

Integral de asociación para fluidos Lennard-Jones asociantes

Al utilizar la ecuación de estado *Soft-SAFT* para describir sustancias asociantes es preciso conocer la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones en un determinado rango de distancias, y como función de la temperatura y densidad reducidas, para así poder evaluar la integral de asociación (ver ecuaciones (2.21) y (2.23)). En este trabajo, tal y como se ha explicado en el capítulo 2, se ha utilizado la expresión de Müller y Gubbins [83] de la integral de asociación para evaluar las propiedades termodinámicas de sustancias asociantes:

$$I = \frac{1}{3.84} \int_{0.6}^{1.0} g^{LJ}(r^*)(r^* - 0.4)(1 - r^*)^2 r^* dr^*$$
(A.10)

donde $r^* = r/\sigma$ es la distancia reducida en unidades del fluido Lennard-Jones. Müller y Gubbins [83] han evaluado numéricamente la ecuación (A.10) utilizando valores tabulados muy precisos de la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones obtenidos mediante dinámica molecular [83]. Müller y Gubbins han propuesto una forma funcional para la integral de asociación, dependiente de la temperatura y densidad reducidas, y la

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>
0	0	-0.03915191	2	3	-0.42981590
0	1	0.08450471	2	4	0.02798384
0	2	0.06889053	3	0	-0.79573120
0	3	-0.01034279	3	1	0.71873300
0	4	0.57286620 10 ⁻³	3	2	-0.96788040
1	0	-0.59150180	3	3	0.24316750
1	1	0.98381410	3	4	-0.01644710
1	2	-0.48622790	4	0	-0.93995770
1	3	0.10297080	4	1	2.31405400
1	4	-0.69191540 10 ⁻²	4	2	-0.48770450
2	0	1.90836800	4	3	0.03932058
2	1	-3.41572100	4	4	-0.16008500 10 ⁻²
2	2	2.12405200			

Tabla A.7: Constantes *a_{ij}* para la integral de asociación definida en la ecuación (A.11).

han ajustado a los datos de simulación:

$$I = \frac{1}{3.84 \cdot 10^4} \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^4 a_{ij} (\rho^*)^i (T^*)^j$$
(A.11)

donde los valores de las constantes *a_{ij}* se muestran en la tabla A.7. Los datos de simulación utilizados cubren un amplio rango de condiciones termodinámicas ($0 \leq \rho^* \leq 1.25$ y $0.7 \leq T^* \leq 6.0$). Müller y Gubbins han comprobado que la función dada por la ecuación (A.11) se puede extrapolar más allá del rango definido debido a la suavidad en su comportamiento. La ecuación (A.11) es capaz de reproducir los datos de simulación del fluido Lennard-Jones con una desviación media absoluta del 0.4%.

Apéndice B

Ecuaciones de equilibrio de fases en mezclas

En este apéndice se encuentran todas las ecuaciones termodinámicas que se han utilizado para la obtención del equilibrio de fases. Puesto que estas ecuaciones se pueden encontrar en cualquier texto de termodinámica (ver por ejemplo Callen [270]), únicamente se comentan las peculiaridades aplicadas a la ecuación de estado *Soft-SAFT*.

Se han utilizado las ecuaciones de la termodinámica para determinar propiedades de fases de compuestos puros y mezclas binarias y ternarias. A continuación se detallan los casos particulares dependiendo del número de componentes del sistema.

Dado que la *Soft-SAFT* está escrita mediante una ecuación de estado fundamental que expresa el potencial termodinámico energía libre de Helmholtz en función de las variables naturales del sistema, número de moléculas, N , volumen del sistema, V , y temperatura, T , es posible obtener todas las propiedades termodinámicas del sistema a partir de la forma funcional $A = A(N, V, T)$. De esto modo, utilizando las relaciones convencionales de la termodinámica clásica, se pueden expresar la presión y el potencial químico de un sistema puro en función de las derivadas de A respecto a V y N respectivamente:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{TN} \quad (\text{B.1})$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{TV} \quad (\text{B.2})$$

En el caso de un sistema multicomponente, las ecuaciones correspondientes toman la forma:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{TN_j} \quad (\text{B.3})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{TVN_{j \neq i}} \quad (\text{B.4})$$

donde $N_{j \neq i}$ indica que se mantienen constantes el número de moléculas de los componentes j no iguales a i .

En los dos casos (componentes puros y mezclas) es posible, dada la forma funcional de A , expresar la presión y el potencial químico en función de la temperatura, la densidad y las composiciones del sistema:

$$P = P(\rho, T, x_j) \quad (\text{B.5})$$

$$\mu_i = \mu_i(\rho, T, x_j) \quad (\text{B.6})$$

donde $i = 1, \dots, N$ denota los diferentes componentes y x_j son las fracciones molares de los componentes $j = 1, \dots, N$.

Todas las ecuaciones utilizadas para obtener los diagramas de fases de los sistemas estudiados se presentan a continuación. Las ecuaciones se han tratado utilizando un paquete matemático denominado MINPACK para resolver sistemas de ecuaciones no lineales mediante el método de Marquardt-Levenberg [185]. Para conseguir la mayor estabilidad posible en la solución de las ecuaciones se ha optado en todos los casos por obtener las ecuaciones de forma analítica, sin ningún tipo de aproximación, de modo que únicamente se ha recurrido a métodos numéricos para calcular la solución final de equilibrio.

Compuestos puros

En un sistema puro el interés se centra en el equilibrio líquido-vapor y en su punto crítico asociado. El punto crítico de un componente puro viene determinado por las siguientes ecuaciones:

$$P = P(\rho, T) \quad (\text{B.7})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{TN} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{TN} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Las ecuaciones (B.7)-(B.9) definen unívocamente un único punto del diagrama de fases, el punto crítico (ρ_c, T_c, P_c) .

El equilibrio líquido-vapor de un sistema puro se define a través de las ecuaciones termodinámicas:

$$P(\rho^l, T) = P(\rho^g, T) \quad (\text{B.10})$$

$$\mu(\rho^l, T) = \mu(\rho^g, T) \quad (\text{B.11})$$

La regla de las fases permite fijar una variable termodinámica al estudiar un sistema monocomponente con dos fases en equilibrio [270]. Si se fija T en (B.10) y (B.11) se pueden obtener las densidades de coexistencia ρ^l y ρ^g a esas condiciones. La curva de coexistencia completa se obtiene resolviendo las ecuaciones anteriores en todo el rango de temperaturas, desde el punto triple hasta el punto crítico del sistema puro.

Mezclas binarias

En sistemas con dos componentes aumenta la riqueza de comportamientos observados en el sistema que van desde el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido a la coexistencia de tres fases (líquido-líquido-gas) y las líneas críticas. También es posible encontrar estados termodinámicos especiales, como los azeótropos, en los que la composición de los componentes de la mezcla es idéntica en las dos fases.

Dada la forma funcional de la ecuación de estado *Soft-SAFT*, el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido viene dado por:

$$P(\rho^l, T, x) = P(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.12})$$

$$\mu_1(\rho^l, T, x) = \mu_1(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.13})$$

$$\mu_2(\rho^l, T, x) = \mu_2(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.14})$$

donde ρ^l , ρ^g , x e y son las densidades y las fracciones molares del líquido y del vapor respectivamente. La regla de las fases permite fijar dos condiciones termodinámicas en este tipo de comportamiento [270]. Si se fijan T y x es posible resolver las ecuaciones (B.12)-(B.14) y obtener los valores de equilibrio ρ^l , ρ^g e y . Para calcular el diagrama en todo el rango de composiciones basta fijar T e ir resolviendo las ecuaciones anteriores para todos los valores de x .

La línea líquido-líquido-gas de una mezcla binaria viene determinada por las ecuaciones siguientes:

$$P(\rho^{l1}, T, x^{l1}) = P(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.15})$$

$$P(\rho^{l2}, T, x^{l2}) = P(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.16})$$

$$\mu_1(\rho^{l1}, T, x^{l1}) = \mu_1(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.17})$$

$$\mu_1(\rho^{l_2}, T, x^{l_2}) = \mu_1(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.18})$$

$$\mu_2(\rho^{l_1}, T, x^{l_1}) = \mu_2(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.19})$$

$$\mu_2(\rho^{l_2}, T, x^{l_2}) = \mu_2(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.20})$$

donde ρ^{l_1} , ρ^{l_2} , ρ^g , x^{l_1} , x^{l_2} e y son las densidades y fracciones molares de equilibrio de las fases líquido 1, líquido 2 y gas respectivamente. Las ecuaciones (B.15)-(B.20) tienen una única solución al fijar T . De este modo se pueden obtener las propiedades de coexistencia de las tres fases en equilibrio termodinámico a la temperatura T .

Un azeótropo es un punto del diagrama de fases en el que coexisten dos fases (líquido y vapor), y además la composición de la mezcla en ambas fases es idéntica. Por lo tanto se pueden utilizar las ecuaciones (B.12)-(B.14) junto con la condición $x = y$ para determinar sus coordenadas termodinámicas a una determinada temperatura:

$$P(\rho^l, T, x) = P(\rho^g, T, x) \quad (\text{B.21})$$

$$\mu_1(\rho^l, T, x) = \mu_1(\rho^g, T, x) \quad (\text{B.22})$$

$$\mu_2(\rho^l, T, x) = \mu_2(\rho^g, T, x) \quad (\text{B.23})$$

De esto mod, una vez fijada T , las ecuaciones (B.21)-(B.23) tienen una única solución, ρ^l , ρ^g y x que determina el azeótropo a la temperatura T . La línea azeotrópica completa se obtiene al resolver las ecuaciones anteriores en todo el rango de temperaturas T donde se extiende la región.

A diferencia de los que ocurre con los compuestos puros, en mezclas binarias los puntos críticos definen líneas de estados en el espacio tridimensional termodinámicos. Las ecuaciones de las líneas críticas se expresan a través de las derivadas con respecto a la composición de la energía libre de Gibbs de la mezcla:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{PT} = 0 \quad (\text{B.24})$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} \right)_{PT} = 0 \quad (\text{B.25})$$

Las ecuaciones anteriores se pueden expresar de forma más conveniente para su uso en aplicaciones de la *Soft-SAFT* en función de las derivadas de la energía libre de Helmholtz

$$A_{2V}A_{2x} - A_{V,x}^2 = 0 \quad (\text{B.26})$$

$$A_{3V} \left(\frac{A_{Vx}}{A_{2V}} \right)^3 - 3A_{2Vx} \left(\frac{A_{Vx}}{A_{2V}} \right)^2 + 3A_{V2x} \left(\frac{A_{Vx}}{A_{2V}} \right) - A_{3x} = 0 \quad (\text{B.27})$$

donde se ha utilizado la nomenclatura de Rowlinson para las derivadas parciales respecto a la energía libre de Helmholtz [72] $A_{nVmx} = (\partial^{n+m} A / \partial V^n x^m)_T$.

Mezclas ternarias

En este trabajo únicamente se ha obtenido el equilibrio líquido-vapor de mezclas ternarias de n-alcanos. Las ecuaciones utilizadas para su descripción son las siguientes:

$$P(\rho^l, T, x_1, x_2) = P_0 \quad (\text{B.28})$$

$$P(\rho^g, T, y_1, y_2) = P_0 \quad (\text{B.29})$$

$$\mu_1(\rho^l, T, x_1, x_2) = \mu_1(\rho^g, T, y_1, y_2) \quad (\text{B.30})$$

$$\mu_2(\rho^l, T, x_1, x_2) = \mu_2(\rho^g, T, y_1, y_2) \quad (\text{B.31})$$

$$\mu_3(\rho^l, T, x_1, x_2) = \mu_3(\rho^g, T, y_1, y_2) \quad (\text{B.32})$$

donde P_0 es la presión a la que se calcula el equilibrio de fases. Para sistemas con tres componentes y dos fases en equilibrio, la regla de fases permite fijar tres variables termodinámicas. Para resolver las ecuaciones anteriores se han fijado la presión P_0 , la temperatura y una de las composiciones. De este modo se pueden obtener los valores de equilibrio de ρ^l , ρ^g , x_1 , x_2 , y_1 e y_2 , es decir, las densidades y las composiciones en las fases líquida y vapor respectivamente.

Bibliografía

- [1] J. D. van der Waals, *Tesis doctoral*, Leiden (1873).
- [2] O. Redlich y J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949).
- [3] G. Soave, *Fluid Phase Equilib.*, **82**, 345 (1949).
- [4] L. Riedel, *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 83, 259, 679 (1954); *Chem. Ing. Tech.*, **27**, 209, 475 (1955); *Chem. Ing. Tech.*, **28**, 557 (1956).
- [5] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3427 (1955); K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **36**, 425 (1962).
- [6] D. Peng y D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**, 59 (1976).
- [7] J. P. Hansen y I. R. MacDownald, *Theory of Simple Liquids*, ed.: Academic Press, London (1990).
- [8] N. F. Carnahan y K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
- [9] S. Beret y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, 1123 (1975).
- [10] M. D. Donohue y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **24**, 549 (1978).
- [11] P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
- [12] I. Prigogine, *The molecular theory of solutions*, ed.: North Holland, Amsterdam (1957).
- [13] B. J. Alder, D. A. Young y M. A. Mark, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3013 (1972).
- [14] J. A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856 (1967).
- [15] J. A. Barker y D. henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714 (1967).
- [16] C. Kim, P. Vimakhand, M. D. Donohue y S. I. Sandler, *AIChE J.*, **32**, 1726 (1986).
- [17] K. H. Lee, M. Lombardo y S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.*, **4**, 171 (1985).

- [18] S. I. Sandler, *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, ed.: Marcel Dekker Inc. (1994).
- [19] F. J. Blas, *Trabajo de investigación*, Tarragona (1997).
- [20] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **52**, 31 (1990).
- [21] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709 (1990).
- [22] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **35**, 19 (1984).
- [23] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **35**, 35 (1984).
- [24] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **42**, 459 (1986).
- [25] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **42**, 477 (1986).
- [26] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2929 (1986).
- [27] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7323 (1987).
- [28] G. Jackson, W. G. Chapman y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **65**, 1 (1988).
- [29] W. G. Chapman, G. Jackson y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **65**, 1057 (1988).
- [30] G. Jackson y K. E. Gubbins, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1021 (1989).
- [31] A. L. Archer y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **73**, 881 (1991).
- [32] M. D. Amos y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **74**, 191 (1991).
- [33] M. D. Amos y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4604 (1992).
- [34] Y.-H. Fu y S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1897 (1995).
- [35] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson y A. N. Burgess, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4168 (1997).
- [36] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas y J. Jackson, *Mol. Phys.*, **93**, 241 (1998).
- [37] S. Phan, E. Kierlik y Rosinberg, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5326 (1993).
- [38] E. A. Müller y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **80**, 957 (1993).
- [39] W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4299 (1990).
- [40] J. K. Johnson y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **77**, 1033 (1992).
- [41] J. M. Walsh y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **80**, 65 (1993).

- [42] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *Mol. Phys.*, **80**, 161 (1993).
- [43] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *Mol. Phys.*, **79**, 291 (1993).
- [44] J. K. Johnson, E. A. Müller y K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6413 (1994).
- [45] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *AIChE J.*, **40**, 878 (1994).
- [46] E. A. Müller, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **83**, 1209 (1994).
- [47] E. A. Müller, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *J. Int. Thermophys.*, **16**, 705 (1995).
- [48] F. J. Blas y L. F. Vega, *Mol. Phys.*, **92**, 135 (1997).
- [49] T. Kraska y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4727 (1996).
- [50] T. Kraska y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4738 (1996).
- [51] M. Banaszak, Y. C. Chiew y M. Radosz, *Phys. Rev. E*, **48**, 3760 (1993).
- [52] F. W. Tavares, J. Chang y S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.*, **140**, 129 (1997).
- [53] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6633 (1994).
- [54] J. Chang y S. I. Sandler, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2777 (1994).
- [55] R. J. Sadus, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12363 (1995).
- [56] F. W. Tavares, J. Chang y S. I. Sandler, *Mol. Phys.*, **86**, 1451 (1995).
- [57] J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1729 (1996).
- [58] F. J. Blas, O. R. Contreras, A. D. Mackie y L. F. Vega, *J. Chem. Phys.*, enviado para su publicación (1999).
- [59] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6880 (1994).
- [60] R. P. Sear y G. Jackson, *Phys. Rev. E*, **50**, 386 (1994).
- [61] R. P. Sear y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **87**, 517 (1996).
- [62] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2585 (1995).
- [63] R. P. Sear y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **82**, 1033 (1994).
- [64] R. P. Sear y G. Jackson *J. Chem. Phys.*, **105**, 1113 (1996).
- [65] L. F. Vega y F. J. Blas, *J. Chem. Phys.*, enviado para su publicación (1999).
- [66] S. H. Huang y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284 (1990).
- [67] S. H. Huang y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994 (1991).

- [68] J. M. Walsh, H. J. R. Guedes y K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10995 (1992).
- [69] M.-L. Yu y Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilib.*, **94**, 149 (1994); C.-S. Wu y Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 103 (1994); S. H. Huang y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 33 (1991); C. J. Gregg y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **86**, 211 (1993); I. G. Economou, C. J. Gregg y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2620 (1992); C. J. Gregg, F. P. Stein, S. J. Chen y M. S. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1442 (1993); B. M. Hasch, E. J. Maurer, L. F. Ansanelli y M. A. McHugh, *J. Chem. Thermo.*, **26**, 625 (1994); S. W. Campbell, *Fluid Phase Equilib.*, **102**, 61 (1994); P. J. Smits, I. G. Economou, C. J. Peters y J. D. Arons, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12080 (1994); H. S. Byun, B. M. Hasch y M. A. McHugh, *Fluid Phase Equilib.*, **115**, 179 (1996).
- [70] S.-J. Chen, I. G. Economou y M. Radosz, *Macromolecules*, **25**, 4987 (1992); C. J. Gregg, S. J. Chen, F. P. Stein y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **83**, 375 (1993);
- [71] G. Jackson, *Mol. Phys.*, **72**, 1365 (1991).
- [72] J. S. Rowlinson y F. L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*, ed.: Butterworth, London (1982).
- [73] R. L. Scott y P. H. van Konynenburg, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 87 (1970).
- [74] P. H. van Konynenburg y R. L. Scott, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **298**, 495 (1980).
- [75] D. G. Green y G. Jackson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1395 (1992).
- [76] D. G. Green y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8672 (1992).
- [77] A. Galindo, P. J. Whitehead, G. Jackson y A. N. Burgess, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6781 (1996).
- [78] A. Galindo, P. J. Whitehead, G. Jackson y A. N. Burgess, *J. Phys. Chem.*, **101**, 2082 (1997).
- [79] A. Galindo, A. Gil-Villegas, P. J. Whitehead y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7632 (1998).
- [80] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 1511 (1998).
- [81] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4183 (1998).
- [82] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8060 (1998).
- [83] E. A. Müller y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3662 (1995).
- [84] F. J. Blas y L. F. Vega, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 660 (1998).

- [85] F. J. Blas y L. F. Vega, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1 (1998).
- [86] J. K. Johnson, J. A. Zollweg y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **78**, 591 (1993).
- [87] J. Kolafa e I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1 (1994).
- [88] T. Boublík e I. Nezbeda, *Colln. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 2301 (1986).
- [89] V. I. Harismiadis, N. K. Koutras, D. P. Tassios y A. Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilib.*, **65**, 1 (1991).
- [90] A. M. Georgoulali, I. V. Ntouros, A. Z. Panagiotopoulos y D. P. Tassios, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 153 (1994).
- [91] A. Z. Panagiotopoulos, *Molec. Simul.*, **9**, 1 (1992).
- [92] P. C. Tsang, O. N. White, B. Y. Perigard, L. F. Vega y A. Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilib.*, **107**, 31 (1995).
- [93] G. Stell y Y. Zhou, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3618 (1989).
- [94] Y. Zhou y G. Stell, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1504 (1992).
- [95] Y. Zhou y G. Stell, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1507 (1992).
- [96] T. Boublík, *J. Chem. Phys.*, **53**, 471 (1970).
- [97] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling y T. W. Leland, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523 (1971).
- [98] P. Attard y G. Stell, *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 128 (1992).
- [99] P. Attard, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3072 (1989).
- [100] E. A. Müller y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **80**, 65 (1993).
- [101] P. L. T. Brian, capítulo 1, *Staged Cascades in Chemical Processing*, ed.: Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New York (1972).
- [102] H. Järvelin y J. R. Fair, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2201 (1993).
- [103] R. B. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2208 (1993).
- [104] T. K. Ghosh, H.-D. Lin y A. L. Hines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2390 (1993).
- [105] D. R. Laurance y G. W. Swift, *J. Chem. Data*, **17**, 333 (1972).
- [106] T. S. Barron, J. A. Heist, K. M. Hunt y P. J. Wrobel, *Industrial Application of Freeze Technology. Final Report to Electric Power Research Institute*, **EM-5232** (1987).
- [107] J. L. Humphrey, A. F. Seibert y R. A. Koort, *Separation Technologies. Advances and Priorities. U.S. Department of Energy Report*, **12920-1** (1991)

- [108] J. R. Fair, capítulo 5, *Handbook of Separation Process Technology*, ed.: R. W. Rousseau, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [109] Sección 15 en *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, ed.: R. H. Perry y D. W. Green, McGraw-Hill, New York (1984).
- [110] R. E. Treybal, parte 3, *Mass-Transfer Operations*, ed.: McGraw-Hill, New York (1980).
- [111] T. Matsuura, capítulo 1, *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, ed.: CRC Press, Boca Raton, Florida (1994).
- [112] E. R. Guilliland, H. L. Bliss y C. E. Kip, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2088 (1941).
- [113] R. B. Long, capítulo 1, pág. 35, *Developments in Separation Science*, ed.: N. N. Li, CRC Press, Cleveland (1972).
- [114] H. Hirai, S. Hara y M. Komiyama, *Angew. Makromol. Chem.*, **130**, 207 (1985).
- [115] W. S. Ho, G. Doyle, D. W. Savage y R. L. Pruett, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 334 (1998).
- [116] G. E. Keller, A. E. Marcinovsky, S. K. Verma y K. D. Williamson, pág. 59, *Separation and Purification Technology*, ed.: N. N. Li y J. M. Calo, Marcel Dekker, New York (1992).
- [117] G. C. Blytas, capítulo 2, *Separation and Purification Technology*, ed.: N. N. Li y J. M. Calo, Marcel Dekker, New York (1992).
- [118] F. A. Cotton y G. Wilkinson, capítulos 25 y 28, *Advanced Inorganic Chemistry*, ed.: Interscience, New York (1966).
- [119] C. J. King, capítulo 15, *Handbook of Separation Process Technology*, ed.: R. W. Rousseau, Wiley, New York (1987).
- [120] H. W. Quinn, volumen 4, pág. 133, *Progress in Separation and Purification*, ed.: E. S. Perry, Interscience, New York (1971).
- [121] E. R. Guilliland, *U.S. Patent*, **2,369,559** (1945).
- [122] Y.-C. Xie y Y.-Q. Tang, *Adv. Cat.*, **37**, 1 (1990).
- [123] R. Kumar, W. C. Kratz, D. E. Guro y T. C. Golden, *Contribution presented at the Int. Symp. on Separation Technology*, University of Antwerp, Belgium (1993).
- [124] R. T. Yang y E. S. Kikkinides, *AIChE J.*, **41**, 509 (1995).
- [125] R. T. Yang y R. Foldes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1006 (1996).

- [126] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewski, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [127] R. W. Cranston y F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957).
- [128] S. Brunauer, R. S. Mikhail y E. E. Boder, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451 (1967).
- [129] R. Evans y U. Marini Bettolo Marconi, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 415 (1985).
- [130] J. P. R. B. Walton y N. Quirke, *emphMol. Simul.*, **2**, 361 (1989).
- [131] R. C. Bansal, J. Donnet y F. Stoeckli, capítulos 2 y 3, *Active Carbon*, ed.: Marcel Dekker, New York (1988).
- [132] D. H. Everett y J. C. Powl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 619 (1976).
- [133] H. Kuwabara, S. Takaomi y K. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1915 (1991).
- [134] S. J. Gregg y K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ed.: Academic Press, New York (1982).
- [135] S. Davies y K. J. Packer, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3163 (1990).
- [136] S. Davies, M. Z. Kalam, K. J. Packer y F. O. J. Zebaya, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3171 (1990).
- [137] M. E. Davies, C. Saldarraga, C. Montes, J. Garces y C. Crowder, *Zeolites*, **8**, 362 (1988).
- [138] J. D. F. Ramsay y B. O. Booth, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 173 (1983).
- [139] J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, J. Bunce, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3919 (1990).
- [140] N. A. Seaton, J. R. P. B. Walton y N. Quirke, *Carbon*, **27**, 853 (1989).
- [141] C. A. Jessop, S. M. Riddiford, N. A. Seaton, J. R. P. B. Walton y N. Quirke, páginas 123-132, *Characterization of Porous Solids II*, ed.: F. Rodríguez-Reinoso, Elsevier Science, Amsterdam (1991).
- [142] C. Lastoskie, K. E. Gubbins y N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- [143] C. Lastoskie, K. E. Gubbins y N. Quirke, *emphLangmuir*, **9**, 2693 (1993).
- [144] C. Lastoskie, N. Quirke y K. E. Gubbins, páginas 745-775, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, ed.: W. Rudzinski, W. A. Steele y G. Zgrablick, Elsevier Science, Amsterdam (1997).
- [145] H. Pan, J. A. Ritter y P. B. Balbuena, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1159 (1998).

- [146] N. N. Bogoliubov, *J. Phys. URSS*, **10**, 256 (1946).
- [147] T. Morita y K. Hiroike, *Prog. Theor. Phys. Osaka*, **25**, 537 (1961).
- [148] C. de Dominicis, *J. Math. Phys.*, **3**, 983 (1962).
- [149] F. H. Stillinger y F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1 (1962).
- [150] J. L. Lebowitz y J. K. Percus, *J. Math. Phys.*, **4**, 116 (1963).
- [151] J. K. Percus, pág. II 33, *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, ed.: H. L. Frisch y J. L. Lebowitz, W. A. Benjamin, New York (1964).
- [152] G. Stell, pág. II 171, *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, ed.: H. L. Frisch y J. L. Lebowitz, W. A. Benjamin, New York (1964).
- [153] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [154] J. D. Weeks, D. Chandler y H. L. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971).
- [155] B. Q. Lu, R. Evans y M. M. Telo da Gamma, *Mol. Phys.*, **55**, 1319 (1985).
- [156] R. Evans, capítulo 5, *Inhomogeneous Fluids*, ed.: D. Henderson, Dekker, New York (1992).
- [157] P. Tarazona, *Mol. Phys.*, **52**, 81 (1984).
- [158] P. Tarazona y R. Evans, *Mol. Phys.*, **52**, 947 (1984).
- [159] P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, **31**, 2672 (1985).
- [160] P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi y R. Evans, *Mol. Phys.*, **60**, 573 (1987).
- [161] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 980 (1989).
- [162] E. Kierlik y M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A*, **42**, 3382 (1990).
- [163] E. Kierlik y M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A*, **44**, 5025 (1991).
- [164] J. Percus, *J. Stat. Phys.*, **1988**, 52, 1157.
- [165] Reiss, H.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 369.
- [166] Helfand, E.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 1037.
- [167] Wertheim, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 10, 321.
- [168] Thiele, E. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 474.
- [169] Lebowitz, J. L. *Phys. Rev.* **1964**, 133, 895.

- [170] S. Nordholm, M. Johnson y B. C. Freasier, *Aust. J. chem.*, **33**, 2139 (1980); T. F. Meister y D. M. Kroll, *Phys. Rev. A*, **31**, 4055 (1985); W. A. Curtin y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **32**, 2090 (1985); A. R. Denton y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **39**, 4701 (1989); véanse también las referencias [156–160] del presente trabajo.
- [171] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From algorithms to applications*, ed.: Academic Press, London (1996).
- [172] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, ed.: Clarendon Press, Oxford (1987).
- [173] D. Nicholson y N. G. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, ed.: Academic, New York (1982).
- [174] N. Metropolis y S. Ulam, *J. Am. Stat. Ass.*, **44**, 335 (1949).
- [175] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [176] J. von Neumann, *US Nat. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.*, **12**, 36 (1951).
- [177] J. von Neumann y S. Ulam, *Bull. Am. Math. Soc.*, **51**, 660 (1945).
- [178] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, **61**, 813 (1987).
- [179] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Simul.*, **9**, 1, (1992).
- [180] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, ed.: Cornell University Press, Ithaca, New York (1971).
- [181] G. S. Dubey, S. F. O'Shea y P. A. Monson, *Mol. Phys.*, **80**, 997 (1993).
- [182] F. A. Escobedo y J. J. de Pablo, *Mol. Phys.*, **87**, 347 (1996).
- [183] Y.-J. Sheng, A. Z. Panagiotopoulos, S. K. Kumar y I. Szleifer, *Macromolecules*, **27**, 400 (1994).
- [184] R. B. Gupta y K. P. Johnston, *Fluid Phase Equilib.*, **99**, 135 (1994).
- [185] W. H. Press, S. A. Teulolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, ed.: Cambridge University Press, Cambridge, U. K. (1986).
- [186] B. D. Smith y R. Srivastava, *Physical Science Data: Thermodynamic data for pure compounds, part A: Hydrocarbons and Ketones*, volumen 25, ed.: Elsevier, New York (1986).
- [187] B. D. Smith y R. Srivastava, *Physical Science Data: Thermodynamic data for pure compounds, part A: Halogenated hydrocarbons and alcohols*, volumen 25, ed.: Elsevier, New York (1986).

- [188] I. Wichterle y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 4 (1972).
- [189] I. Wichterle y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 13 (1972).
- [190] D. E. Matschke y G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 232 (1962).
- [191] W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 459 (1938).
- [192] W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 590 (1941).
- [193] I. Wichterle y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 13 (1972).
- [194] A. Yethiraj y C. K. Hall, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3943 (1991).
- [195] L. G. MacDowell y C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **109**, XXXX (1998).
- [196] J. S. Rowlinson y P. I. Freeman, *Pure Appl. Chem.*, **2**, 329 (1961).
- [197] A. J. Davenport y J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 78 (1963).
- [198] A. J. Davenport y J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 322 (1966).
- [199] P. K. Frolich, E. J. Tauch, J. J. Hogan y A. A. Peer, *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 548 (1931).
- [200] B. H. Sage, D. C. Webster y W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1045 (1936).
- [201] E. H. Boomer y C. A. Johnson, *Can. J. Research*, **16B**, 396 (1938).
- [202] E. P. Schooch, A. E. Hoffmann y F. D. Mayfield, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 2529 (1941).
- [203] J. Shim y J. P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 3 (1962).
- [204] R. S. Poston y J. J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 362 (1966).
- [205] R. J. J. Cheng, P. S. Chapplelear y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 213 (1976).
- [206] Y.-N. Lin, R. J. J. Cheng, P. S. Chapplelear y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 402 (1977).
- [207] C. P. Hicks y C. L. Young, *Chem. Rev.*, **79**, 115 (1975).
- [208] P. Kohnstamm, volumen 10, pág. 223, *Handbuch der Physik*, ed.: H. Geiger y K. Scheel, Springer, Berlin (1926).
- [209] G. S. Radyshevskaya, N. I. Nikurashina y R. V. Mertslin, *Zh. Khim.*, **32** (1962) [*J. Gen. Chem. USSR*, **32**, 673 (1962)].
- [210] I. R. Krichevskii, G. D. Efremova, R. O. Pryanikova y A. V. Serebryakova, *Zh. Fiz. Khim.*, **37** (1963) [*Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 1046 (1963)].

- [211] B. Widom y G. Sundar, *Fluid Phase Equilib.*, **30**, 1 (1986).
- [212] J. L. Creek, C. M. Knobler y R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **67**, 366 (1977).
- [213] J. L. Creek, C. M. Knobler y R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3489 (1981).
- [214] E. Fernandez-Fassnacht, A. G. Williamson, A. Sivaraman, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4133 (1987).
- [215] J. Specovius, M. A. Leiva, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2313 (1981).
- [216] M. C. Goh, J. Specobius, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4120 (1987).
- [217] M. C. Goh, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2281 (1988).
- [218] R. Koningsvel y A. J. Staverman, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **220**, 31 (1967).
- [219] R. Koningsvel, L. A. Kleintjens y A. R. Shultz, *J. Polym. Sci. Part A2*, **8**, 1261 (1970).
- [220] Y. Einaga, Y. Nakamura y H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1083 (1987).
- [221] T. Dobashi y M. Nakata, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5775 (1986).
- [222] G. Sundar y B. Widom, *Fluid Phase Equilib.*, **40**, 289 (1988).
- [223] H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
- [224] R. B. Griffiths, *J. Chem. Phys.*, **60**, 195 (1974).
- [225] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4106 (1987).
- [226] D. Broseta y L. Leibler, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6652 (1989).
- [227] D. Broseta, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1897 (1989).
- [228] I. Szleifer y G. Ten Brinke, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6343 (1996).
- [229] I. Szleifer, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6940 (1990).
- [230] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, 335 (1990).
- [231] C. Tsonopoulos y G. M. Wilson, *AIChE J.*, **29**, 990 (1983).
- [232] J. L. Heideman y C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, **31**, 376 (1985).
- [233] C. Tsonopoulos y J. L. Heideman, *Fluid Phase Equilib.*, **29**, 391 (1986).
- [234] S. Michel, H. H. Hooper y J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.*, **45**, 173 (1989).

- [235] I. G. Economou y M. D. Donohue, *AIChE J.*, **37**, 1875 (1991).
- [236] I. G. Economou y M. D. Donohue, *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 518 (1996).
- [237] I. G. Economou y C. Tsonopoulos, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 511 (1997).
- [238] *Handbook of Chemistry and Physics*, edición 60, ed.: CRC Press, Boca Raton (1981).
- [239] *DECHEMA Chemistry Data Series: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, ed.: DECHEMA, Frankfurt (1971).
- [240] I. G. Economou, *Comunicación privada* (1998).
- [241] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, ed.: Butterworths, Boston (1986).
- [242] F. J. Blas, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *Fluid Phase Equilib.*, **150-151**, 117 (1998).
- [243] F. J. Blas y L. F. Vega, American Institute of Chemical Engineering (1998).
- [244] T. J. Bandosz, F. J. Blas, K. E. Gubbins, C. L. McCallum, S. C. McGrother, S. L. Sowers y L. F. Vega, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Volumen **497**, Materials Research Society, Warrendale (1998).
- [245] W. L. Jorgensen, J. D. Madura y C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984).
- [246] B. G. Gates, *Catalytic Chemistry*, ed.: John Wiley and Sons, Inc., New York (1982).
- [247] K. Tanabe, M. Nisovo, Y. Ono y H. Hattoni, *New Solid, Acids and Bases*, ed.: Elsevier, Amsterdam (1989).
- [248] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, ed.: John Wiley and Sons, Inc., New York (1986).
- [249] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, ed.: Elsevier, Amsterdam (1990).
- [250] D. B. Lippens, *Ph. D. Thesis*, Technische Hogeschool, Delft, The Netherlands (1961).
- [251] J. B. Peri, *J. Chem. Phys.*, **69**, 211 (1965).
- [252] J. B. Peri, *J. Chem. Phys.*, **69**, 220 (1965).
- [253] J. B. Peri, *J. Chem. Phys.*, **69**, 231 (1965).
- [254] H. Knozinger y P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978).
- [255] L. J. Alvarez, M. J. Sanz Capitan y J. A. Odriozola, *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 463 (1992).

- [256] L. J. Alvarez, M. J. Sanz Capitan, M. A. Centeno y J. A. Odriozola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3623 (1993).
- [257] L. J. Alvarez, L. E. Leon, M. J. Sanz Capitan y J. A. Odriozola, *Phys. Rev. B*, **50**, 2561 (1994).
- [258] W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, ed.: Pergamon Press, Oxford (1974).
- [259] L. E. Cascarini de Torre, E. S. Flores, J. L. Llanos y E. J. Bottani, *Langmuir*, **11**, 4742 (1995).
- [260] E. A. Müller, L. F. Vega, K. E. Gubbins y L. F. Rull, *Mol. Phys.*, **85**, 9 (1995).
- [261] L. F. Vega, E. A. Müller, L. F. Rull y K. E. Gubbins, *Mol. Simul.*, **15**, 141 (1995).
- [262] L. F. Vega, E. A. Müller, L. F. Rull y K. E. Gubbins, *Adsorption*, **2**, 59 (1996).
- [263] E. A. Müller, L. F. Rull, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1189 (1996).
- [264] F. Medina, *Comunicación privada* (1998).
- [265] R. F. Cracknell, D. Nicholson, N. G. Parsonage y H. Evans, *Mol. Phys.*, **71**, 931 (1990).
- [266] L. D. Gelb y K. E. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097 (1998).
- [267] L. D. Gelb y K. E. Gubbins, *Langmuir*, **15**, 305 (1999).
- [268] F. J. Blas, S. Figueroa Gerstenmaier, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *Langmuir*, enviado para su publicación (1999).
- [269] R. T. Yang, *Comunicación privada* (1998).
- [270] H. B. Callen, *Thermodynamics*, ed.: John Wiley and Sons, Inc., New York (1981).

