

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA

SIMULACIÓN DE MEZCLAS DE
NITRÓGENO E HIDROCARBUROS

TESIS QUE PRESENTA : JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

JUNIO DE 1999

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESIS QUE PRESENTA
JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA

JUNIO DE 1999.

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL ÁREA DE QUÍMICA CUÁNTICA, EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA.

BAJO LA DIRECCIÓN Y ASESORÍA DE :

DR. JOSÉ ALEJANDRE.

Y COLABORACIÓN DE :

DR. JUAN JOSÉ DE PABLO.
DR. SHYAMAL NATH.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia el apoyo y cariño que me brindaron.

Este proyecto no se hubiera realizado sin el apoyo y soporte de mi asesor, Dr. José Alejandro, a quien agradezco la paciencia que me tuvo, y la ayuda que me prestó.

Especialmente quiero agradecer a mi compañera Virginia de la Garza el haber hecho de este periodo, una etapa muy agradable, ya que con su sonrisa, buen carácter, y apoyo, siempre daban ganas de venir a trabajar.

Por ultimo quiero agradecer los comentarios hechos a este trabajo por los Doctores Enrique Díaz, Marco Antonio Mora, Juan José de Pablo, Armando Domínguez, y Fernando Rojas.

ÍNDICE

RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 EL PROCESO DE INYECCIÓN DE NITRÓGENO	4
1.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES	6
1.3 MÉTODOS TEÓRICOS	8
1.4 SIMULACIÓN MOLECULAR	9
1.5 DINÁMICA MOLECULAR	10
1.6 CONCLUSIONES	11
1.7 BIBLIOGRAFÍA	12
2. METODOLOGÍA DE DINÁMICA MOLECULAR.	15
2.1 INTRODUCCIÓN	15
2.2 CONDICIONES PERIÓDICAS	15
2.3 ALGORITMO DE VERLET	16
2.4 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	18
2.4.1 TEMPERATURA	19
2.4.2 PRESIÓN	20
2.4.3 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	22
2.4.4 ECUACIONES EMPÍRICAS DE ESTADO	29
2.4.5 TENSIÓN SUPERFICIAL.	32
2.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE	34
2.5.1 COEFICIENTE DE AUTODIFUSIÓN	34
2.5.2 COEFICIENTE DE VISCOSIDAD	39
2.6 BIBLIOGRAFÍA	41

3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN	42
3.1 POTENCIALES INTERMOLECULARES	44
3.1.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES	44
3.1.2 INTERACCIONES 1-5	45
3.1.3 POTENCIALES TRUNCADOS	46
3.2 POTENCIALES INTRAMOLECULARES	47
3.2.1 DISTANCIAS DE ENLACE	47
3.2.2 DISTANCIAS DE ENLACE FIJAS	48
3.2.3 ÁNGULOS DE ENLACE	51
3.2.4 ÁNGULOS DE TORSIÓN	53
3.3 PARÁMETROS DE LOS POTENCIALES PARA NITRÓGENO Y ALCANOS	56
3.4 BIBLIOGRAFÍA	59
4. RESULTADOS	60
4.1 RESUMEN	60
4.2 NITRÓGENO PURO	61
4.2.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	61
4.2.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE	65
4.3 SISTEMAS BINARIOS NITRÓGENO-ALCANO	67
4.3.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	67
4.3.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE	84
4.3.2.1 SISTEMA NITRÓGENO-BUTANO	84
4.3.2.2 SISTEMA NITRÓGENO-DECANO	87
4.4 BIBLIOGRAFÍA	90
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	91
APÉNDICE I PARÁMETROS DE SIMULACIÓN	94
APÉNDICE II LISTA DE SÍMBOLOS	96

RESUMEN

El estudio del comportamiento de mezclas de nitrógeno e hidrocarburos se puede realizar usando varios métodos. Los métodos experimentales son los más utilizados, pero son muy costosos debido a que estas mezclas se encuentran a altas presiones. Otro método para estudiar las mezclas es mediante ecuaciones empíricas de estado, las cuales nos permiten estudiar las propiedades termodinámicas, pero necesitan información experimental de la mezcla antes de poder realizar predicciones.

En este trabajo, se presenta un estudio de simulación molecular mediante las técnicas de Dinámica Molecular y Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs. Se estudió al nitrógeno en la región de coexistencia líquido-vapor y en fase líquida. También se obtuvieron las propiedades termodinámicas (temperatura, presión de vapor, densidades y composiciones del líquido y del vapor), interfaciales (tensión superficial), y de transporte (coeficientes de autodifusión y viscosidad), de mezclas binarias de nitrógeno e hidrocarburos (metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, y decano). Además las propiedades termodinámicas de coexistencia se calcularon usando la ecuación empírica de estado de Peng-Robinson.

Se optimizaron los parámetros del potencial de Lennard-Jones para nitrógeno mediante simulaciones con el método de Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs. Con estos parámetros se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular en el equilibrio líquido-vapor, se obtuvieron las densidades de las fases a diferentes temperaturas, y con esta información se construyó el diagrama de coexistencia temperatura-densidad. Además se calculó la tensión superficial y presión de vapor a las diferentes temperaturas con que se simuló el equilibrio líquido-vapor. De simulaciones en fase líquida se obtuvo las propiedades de transporte del nitrógeno puro.

Se realizaron simulaciones del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias de nitrógeno con hidrocarburos. Se obtuvieron las densidades y composiciones del líquido y del vapor, así como la presión de vapor. Con esta información se construyeron los diagramas de presión-composición, y presión-densidad de las mezclas. De las simulaciones también se obtuvo la tensión superficial a las diferentes presiones de vapor. Las simulaciones en fase líquida para dos de las mezclas se usaron para calcular las propiedades de transporte a diferentes densidades del líquido.

Los resultados de simulación molecular reproducen los resultados experimentales que existen en la literatura.

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

La producción de petróleo se realiza a través de pozos agrupados en campos petroleros, dichos pozos ocupan la energía inherente del yacimiento para hacer fluir los hidrocarburos por una diferencia de presiones desde el subsuelo, conforme continua la explotación del yacimiento, la presión de este decae hasta el punto en que no es posible continuar con la extracción en ese yacimiento. Es normal que quede en el subsuelo hasta 66 % del petróleo contenido originalmente en el yacimiento [1.1], dicho petróleo es atrapado en el yacimiento por fuerzas capilares y tensiones interfaciales, que se forman en los poros de las rocas que contienen el petróleo. Bajo estas circunstancias es necesario aplicar un método alternativo para extraer el petróleo restante.

Los métodos de recuperación de petróleo se pueden clasificar de acuerdo a la fuente de energía que emplean.

Los métodos de recuperación primaria utilizan la energía inherente del yacimiento, dicha energía proviene de la liberación y expansión de gases disueltos en el aceite, también proviene de fases gaseosas a alta presión en coexistencia con el aceite del yacimiento, además en algunos yacimientos la recuperación utiliza la gravedad para extraer el petróleo, ó una combinación de los efectos anteriores.

Los métodos de recuperación secundaria se realizan a través de la inyección adicional de un agente de recuperación ó fuente de energía a un yacimiento, estos métodos se subdividen en métodos convencionales y métodos mejorados de recuperación de aceite, los métodos convencionales utilizan la inyección de gases y/o agua dentro del yacimiento para elevar la presión del yacimiento, mientras que los métodos mejorados de recuperación de petróleo utilizan la inyección de agentes químicos de recuperación, calor, o gases miscibles en el aceite para disminuir las fuerzas capilares y las tensiones interfaciales, liberando el aceite atrapado.

1.1 EL PROCESO DE INYECCIÓN DE NITRÓGENO.

La inyección de agua y gas natural a los yacimientos, son los métodos tradicionales y más antiguos de recuperación secundaria, estos métodos han probado su eficiencia al mejorar la recuperación de hidrocarburos. Por varios años el gas natural se ha empleado con bastante éxito como fluido de inyección en estos procesos, sin embargo la inmiscibilidad del proceso no es capaz de desplazar el aceite residual, atrapado en los poros por las fuerzas capilares y la tensión interfacial. En la década de los setentas y ochentas se impulso la recuperación mejorada

mediante la sustitución de la inyección de gas natural, por la inyección de gases no hidrocarburos, miscibles con el aceite a las condiciones del yacimiento, los gases sustitutos fueron el bióxido de carbono, nitrógeno y los gases de combustión del gas natural, esta sustitución mejoró el aspecto económico del proceso, y en algunos casos se lograron recuperaciones altas de aceite y gas natural.

El nitrógeno se puede producir por separación criogénica a partir del aire ó por el procesamiento de los productos de combustión del gas natural. Dependiendo de la presión, cantidad y lugar de producción, el costo de inyectar nitrógeno puede ser de un cuarto a un medio del precio del gas natural [1.2]. Actualmente la inyección de nitrógeno ocupa el 7.5 % de todos los procesos de inyección de gases alrededor del mundo, mientras que la inyección de bióxido de carbono el 39 %, y la inyección de hidrocarburos el 38 % de los procesos [1.3].

Diversos estudios se han realizado acerca del proceso de inyección de nitrógeno. Rushing et al [1.4] realizaron estudios de laboratorio, los cuales indican que algunos aceites crudos pueden ser miscibles en aire o nitrógeno inyectados a presión alta. Los experimentos se realizaron en un intervalo de presiones de 172.36 a 413.68 bar a una temperatura de 394.26 K. Concluyeron que el proceso se puede llevar a cabo misciblemente en yacimientos profundos de aceite a alta temperatura y que contengan aceites con componentes ligeros. Los volúmenes de recuperación de aceite obtenidos varían desde 62 a 92 %. Peterson [1.5] realizó experimentos para determinar la presión de miscibilidad del nitrógeno con el aceite en tubos empacados con arena, encontró que el aceite fue desplazado por el nitrógeno a una presión de 295.64 bar, y una temperatura de 352.04 K, reportó una recuperación del 91 %. Moses y Wilson [1.6] realizaron trabajo experimental para desplazar gases condensados de una columna empacada con arena, a una presión de 275.73 bar y una temperatura de 366.48 K. Concluyeron que la inyección de nitrógeno en yacimientos de gas y sus condensados es realizada a través de un proceso de desplazamiento muy eficiente y provoca la vaporización de los hidrocarburos líquidos, lo cual permite una mejor recuperación de los mismos.

Vogel y Yarborough [1.7] reportaron pruebas experimentales en sistemas de gas y su condensado, y aceite a condiciones del yacimiento, mencionan que la inyección del nitrógeno dentro del condensado del gas provoca una condensación adicional de los gases, mientras que dentro del aceite los componentes ligeros e intermedios se evaporan. Crawford [1.8] presentó los resultados experimentales en relación al incremento de la recuperación de aceite al utilizar nitrógeno, menciona que el nitrógeno puede alcanzar la miscibilidad con aceites crudos y bajo estas condiciones la recuperación de aceite excede el 90 % del volumen original de aceite. Los yacimientos donde se pueden producir estas condiciones deben tener temperatura y densidad altas, como muchos yacimientos Mexicanos [1.9]. Thomas et al [1.10] presentaron un estudio de simulación de inyección de nitrógeno, encontraron que su modelo reproduce cualitativamente el comportamiento del yacimiento al inyectarle nitrógeno, las propiedades del aceite y gas cambian substancialmente con una presión de inyección mínima de 275 bar, la solubilidad del nitrógeno en el aceite disminuye y su viscosidad aumenta, esto debido a que los componentes ligeros del aceite se evaporan.

Lopez y Urquieta [1.11] realizaron estudios de simulación de yacimientos, estudiaron el comportamiento de fases de mezclas de fluidos del yacimiento con nitrógeno utilizando un programa de simulación que hace uso de la ecuación de estado de Peng-Robinson [1.12]. Mencionan que sus simulaciones reproducen los resultados hechos en otras simulaciones con la ecuación de estado de Peng-Robinson, al simular la inyección de nitrógeno al campo de Cantarell encontraron que el nitrógeno es la mejor opción, debido a la pureza con que se produce, además no provoca corrosión en los metales, no contamina, fácil procesamiento y

precio relativamente bajo. Al inyectar nitrógeno la recuperación de aceite se puede mejorar debido a desplazamientos miscibles ó inmiscibles, mejoramiento de la segregación gravitacional, mantenimiento de la presión ó como fluido de empuje en baches miscibles.

Petróleos Mexicanos [1.13] actualmente esta construyendo una planta para la producción de nitrógeno, se proyecta que la planta tenga una capacidad de 1 millón de metros cúbicos (a temperatura y presión estándar) por día, el nitrógeno producido será posteriormente inyectado al yacimiento de Cantarell en el estado de Campeche. El campo de Cantarell, es sin duda, el complejo de extracción petrolera más importante del país, esto debido al volumen de reservas de sus hidrocarburos, a su gran producción de aceite y gas, así como por el área que ocupa (166 kilómetros cuadrados). Este campo es considerado como uno de los diez yacimientos mas grandes que existen en el mundo (en su conjunto estos 10 yacimientos contienen reservas superiores a los 5 mil millones de barriles [1.14]). Se localiza en la Plataforma Continental del Golfo de México, aproximadamente a 80 km de Ciudad del Carmen, en Campeche. El complejo está formado por la integración de los yacimientos Akal, Nohoch, Chac, Kutz y Kutz oriente. La presión original del campo era de 249.25 bar, mientras que la presión actual es de alrededor de 128 bar [1.9], de acuerdo a los registros históricos de producción se estima que la caída de presión es de 0.1551 bar por mes. Se planea inyectar nitrógeno mediante dos conductos de tal manera que se mantenga la producción actual del complejo, la producción actual es de un millón cien mil barriles diarios de crudo pesado y 12.75 millones de metros cúbicos estándar diarios de gas natural.

La inyección de nitrógeno plantea una serie de estudios acerca de las mezclas de nitrógeno con los hidrocarburos presentes en los yacimientos, tanto de propiedades termodinámicas, interfaciales y de transporte. Estos estudios nos darán información acerca del comportamiento del nitrógeno inyectado en los hidrocarburos a las condiciones del yacimiento, lo cual permitirá prever el comportamiento del yacimiento así como la calidad de las mezclas extraídas después de la inyección, la separación del nitrógeno de las mezclas extraídas también es un problema que se debe estudiar.

1.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES.

Estos estudios se pueden llevar a cabo utilizando diferentes métodos, podemos clasificar estos métodos como experimentales, empíricos, y de simulación.

Entre los estudios experimentales de las mezclas de nitrógeno con hidrocarburos encontramos estudios del equilibrio de fases liquido-vapor, liquido-liquido-vapor, tanto de mezclas binarias como multicomponentes. Además encontramos estudios de las propiedades de transporte de estas mezclas, específicamente de difusión. En la Tabla 1.1 aparecen los estudios del equilibrio liquido-vapor de mezclas de nitrógeno con hidrocarburos a las presiones y temperaturas que se llevaron a cabo. En la Tabla 1.2 aparecen los estudios del equilibrio liquido-liquido-vapor junto con las presiones y temperaturas de los experimentos, y en la Tabla 1.3 los estudios de propiedades de transporte de mezclas de nitrógeno con hidrocarburos.

Tabla 1.1 Estudios experimentales del equilibrio líquido-vapor.

Sistema	Presiones (bar)	Temperaturas (K)	Referencia
N ₂ - CH ₄	2.21 - 50.33	113.71 - 183.15	1.15
N ₂ - CH ₄	1.99 - 50.04	112 - 180	1.16
N ₂ - CH ₄	0.20 - 25.13	95 - 120	1.17
N ₂ - C ₂ H ₆	0.03 - 134.65	138.71 - 194.26	1.18
N ₂ - C ₂ H ₆	2.18 - 131.94	200 - 290	1.19
N ₂ - C ₃ H ₈	0.97 - 219.19	230 - 290	1.19
N ₂ - C ₃ H ₈	51.64 - 147.69	311.59 - 365.21	1.20
N ₂ - C ₃ H ₈	0.98 - 137.89	103.15 - 353.15	1.21
N ₂ - C ₄ H ₁₀	16.27 - 234.56	310.92 - 410.93	1.22
N ₂ - C ₄ H ₁₀	12.41 - 221.05	339.40 - 380.2	1.23
N ₂ - C ₄ H ₁₀	0.40 - 155.78	250 - 344.43	1.24
N ₂ - C ₄ H ₁₀	3.56 - 285.16	310.15 - 410.15	1.25
N ₂ - C ₄ H ₁₀	35.71 - 290.89	310.93 - 422.04	1.26
N ₂ - C ₅ H ₁₂	0.17 - 207.95	277.43 - 377.59	1.27
N ₂ - C ₆ H ₁₄	17.24 - 344.65	310.93 - 444.25	1.28
N ₂ - C ₇ H ₁₆	70.33 - 691.20	305.37 - 455.37	1.29
N ₂ - C ₇ H ₁₆	44 - 278	453.15 - 497.15	1.30
N ₂ - C ₇ H ₁₆	11.84 - 290.65	453.15 - 497.15	1.31
N ₂ - C ₇ H ₁₆	6.27 - 68.84	305.45	1.32
N ₂ - C ₇ H ₁₆	54.95 - 349.43	305.4 - 366.5	1.33
N ₂ - C ₈ H ₁₈	32.27 - 350.39	322.0 - 344.3	1.33
N ₂ - C ₉ H ₂₀	37.23 - 347.36	322.0 - 344.3	1.33
N ₂ - C ₁₀ H ₂₂	40.20 - 346.39	344.3	1.33
N ₂ - C ₁₀ H ₂₂	2.76 - 344.74	310.93 - 410.93	1.34
N ₂ - C ₁₂ H ₂₆	31.03 - 346.87	327.6 - 366.5	1.33
N ₂ - C ₁₆ H ₃₄	19.96 - 254.6	462.7 - 703.4	1.35
N ₂ - CH ₄ - C ₂ H ₆	1.74 - 28.03	122.03 - 171.43	1.36
N ₂ - CH ₄ - C ₂ H ₆	34.47 - 68.95	144.26 - 199.82	1.37
N ₂ - CH ₄ - C ₂ H ₆	35.46 - 86.02	260 - 280	1.38
N ₂ - CH ₄ - C ₃ H ₈	0.24 - 17.97	114.1 - 122.2	1.39
N ₂ - CH ₄ - C ₄ H ₁₀	34.47 - 206.84	310.93 - 410.93	1.40
N ₂ - CH ₄ - C ₆ H ₁₄	34.47 - 310.26	310.93 - 444.26	1.41
N ₂ - CH ₄ - C ₁₀ H ₂₂	68.95 - 344.74	310.93 - 410.93	1.42
N ₂ - C ₂ H ₆ - C ₄ H ₁₀	34.47 - 275.79	310.93 - 410.93	1.43
N ₂ -Gas Natural	34.81 - 212.29	310.93 - 377.59	1.44

Tabla 1.2 Estudios experimentales del equilibrio líquido-líquido-vapor.

Sistema	Presiones (bar)	Temperaturas (K)	Referencia
N ₂ - C ₂ H ₆	21.29 - 40.71	118.0 - 132.38	1.45
N ₂ - C ₃ H ₈	21.53 - 34.77	117.0 - 126.62	1.45
N ₂ - CH ₄ - C ₂ H ₆	15.86 - 35.43	113.71 - 128.93	1.46
N ₂ - CH ₄ - C ₂ H ₆	26.15 - 51.75	125.0 - 143.71	1.47
N ₂ - CH ₄ - C ₃ H ₈	13.83 - 61.12	117.0 - 160.32	1.47
N ₂ - CH ₄ - C ₄ H ₁₀	10.30 - 62.57	117.15 - 175.38	1.48
N ₂ - CH ₄ - C ₅ H ₁₂	12.01 - 58.42	132.28 - 192.18	1.49
N ₂ - CH ₄ - C ₆ H ₁₄	21.60 - 51.75	164.07 - 190.0	1.49
N ₂ - CH ₄ - C ₇ H ₁₆	23.47 - 48.99	169.98 - 192.0	1.50
N ₂ - C ₂ H ₆ - C ₄ H ₁₀	22.17 - 40.74	118.95 - 132.38	1.51

Tabla 1.3 Propiedades de Transporte.

Sistema	Propiedad	Temperaturas (K)	Referencia
N ₂ - CH ₄	Difusión	298.2 - 384.2	1.52
N ₂ - CH ₄	Difusión Térmica	348.0 - 490.6	1.53
N ₂ - CH ₄	Difusión	313.7 - 671.3	1.54
N ₂ - C ₂ H ₆	Difusión	312.2 - 671.2	1.54
N ₂ - C ₃ H ₈	Difusión	316.5 - 671.3	1.54
N ₂ - C ₄ H ₁₀	Difusión	313.5 - 671.3	1.54
N ₂ - C ₈ H ₁₆	Difusión	303.1 - 423	1.55
N ₂ - C ₁₀ H ₂₂	Difusión	297.4 - 421.5	1.55

Los resultados de difusión presentados en la Tabla 1.3 son la mayoría a presión constante y/o a dilución infinita. No se encontraron resultados experimentales para la coexistencia entre el nitrógeno y un aceite de yacimiento, tampoco se encontraron para propiedades interfaciales ni para las demás propiedades de transporte de las mezclas de nitrógeno con hidrocarburos.

1.3 MÉTODOS TEÓRICOS.

En los estudios teóricos encontramos los que usan correlaciones empíricas y estudios de simulación molecular. Las correlaciones empíricas como las de Peng-Robinson [1.12] o la de Redlich-Kwong [1.56] son ampliamente usadas por los programas de ingeniería para el diseño y la simulación de procesos químicos y petroquímicos, así como para la simulación de yacimientos [1.11, 1.57], estas correlaciones son validas en un reducido intervalo de presiones y temperaturas. Estos simuladores de yacimientos pueden predecir el equilibrio líquido-vapor, así como algunas propiedades de transporte de sistemas multicomponentes.

1.4 SIMULACIÓN MOLECULAR

Antes de que apareciera la simulación molecular en escena, había una forma de predecir las propiedades de una sustancia molecular [1.58]. Tales aproximaciones son muy precisas y hay muy pocos sistemas para los que sus propiedades en el equilibrio pueden ser calculadas analíticamente (ejemplos de estos sistemas son el gas ideal, el cristal armónico, etc.), debido a esto muchas de las propiedades de materiales reales son predichas con teorías semiempíricas (la ecuación de Van der Waals para gases densos, la teoría de Debye-Hückel para electrolitos, etc.). Dando suficiente información acerca de las interacciones intermoleculares estas teorías pueden hacer buenas predicciones acerca de las propiedades termodinámicas de sistemas reales. Desafortunadamente el conocimiento de las interacciones moleculares aún de las sustancias más simples es muy limitado. La simulación es muy útil en este punto, nos permite tomar el modelo de un sistema y obtener resultados del modelo sin tener que depender de teorías semiempíricas. Por un lado la simulación molecular nos permite comparar las propiedades calculadas del modelo propuesto con resultados experimentales y decidir si el modelo propuesto es adecuado o no para el sistema estudiado. Por otro lado la simulación molecular nos permite comparar los resultados del modelo de un sistema dado con las predicciones de una teoría analítica aplicada al mismo sistema y decidir si la teoría es consistente o no, en este caso la simulación juega el rol de experimento de la teoría a probar.

Este método de probar las teorías antes de aplicarlas a situaciones reales es llamado experimento computacional. Actualmente es muy raro tratar de aplicar teorías al mundo real sin antes ser probadas por simulaciones en computadora. La mayoría de las aplicaciones de la simulación molecular están en la predicción de propiedades de materiales, no solo a condiciones de temperatura y presión estándar, sino a condiciones extremas, donde las técnicas experimentales son muy difícil o imposible de llevar a cabo, además de onerosas. Las correlaciones empíricas y semiempíricas no se pueden aplicar a condiciones extremas porque estas solo son válidas en un reducido intervalo de temperaturas y presiones.

Existen varios métodos para realizar simulación molecular, estos se pueden clasificar en determinísticos y probabilísticos. En los métodos determinísticos tomamos una configuración inicial del sistema (posiciones y velocidades de los átomos o moléculas), y la evolución del mismo sigue las leyes de la mecánica clásica, como ejemplo de estos métodos tenemos la Dinámica Molecular [1.59]. Por otra parte en los métodos probabilísticos la evolución del sistema sigue una ley de probabilidades bien definida. Entre las simulaciones probabilísticas encontramos el método de Monte Carlo [1.50], el método de Monte Carlo del Ensamble de Gibbs [1.61], y el método Gibbs-Duhem [1.62].

El método de Monte Carlo del Ensamble de Gibbs (MCEG) es una técnica bien establecida, permite estudiar el equilibrio líquido-vapor y el equilibrio líquido-líquido. En MCEG se simulan porciones del sistema alejados de la interface, por lo tanto no es posible estudiar las propiedades interfaciales del sistema, por otro lado debido a que es un método probabilístico las propiedades de transporte tampoco pueden ser estudiadas debido a que las trayectorias de las partículas no se pueden establecer. Estudios recientes de diferentes mezclas de hidrocarburos muestran que este método puede realizar predicciones exactas del equilibrio entre fases para estas mezclas [1.63].

1.5 DINÁMICA MOLECULAR.

Dinámica Molecular (DM) es una técnica para simular el equilibrio de un sistema clásico de muchos cuerpos, entendiendo por clásico que el movimiento de las partículas constituyentes del sistema obedecen las leyes de la mecánica clásica. Esta es una muy buena aproximación para una amplia variedad de materiales [1.58], solo cuando estudiamos el movimiento translacional o rotacional de átomos o moléculas ligeras (He, H₂, D₂) o el movimiento vibracional con una frecuencia ν tal que $h\nu > k_B T$, (h es la constante de Plank, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura) entonces debemos tener en cuenta los efectos cuánticos.

La simulación molecular permite estudiar una amplia variedad de fenómenos, a continuación mostramos una lista de ellos [1.58] :

Estudios Fundamentales : equilibrio, prueba de caos molecular, teoría cinética, propiedades de transporte, pruebas a modelos y potenciales de interacción.

Transiciones de fase : primero y segundo orden, coexistencia de fases, fenómenos críticos.

Funcionamiento colectivo : decaimiento de las funciones de correlación en el tiempo, acoplamiento de rotación y translación, vibración, mediciones espectroscópicas, orientación, propiedades dieléctricas.

Fluidos Complejos : estructura y dinámica de vidrios, líquidos moleculares, agua pura y soluciones acuosas, cristales líquidos, líquidos iónicos, interfaces, películas y monocapas.

Polímeros : cadenas, moléculas aromáticas y ramificadas, membranas conformaciones en el equilibrio, relajación y procesos de transporte.

Sólidos : defectos de formación y migración, fracturas, transformaciones estructurales, daño por radiación, propiedades mecánicas elásticas y plásticas, fricción, ondas de choque, cristales moleculares, crecimiento epitaxial.

Biomoléculas : estructura y dinámica de proteínas, miscelas.

Dinámica de Fluidos : flujo laminar, reología de flujo no Newtoniano, flujo inestable.

Estudios de simulación molecular para el nitrógeno puro solo encontramos dos. Cheung y Fowles [1.64] usando DM estudiaron las propiedades termodinámicas del nitrógeno líquido, además de su coeficiente de autodifusión en un intervalo de temperaturas de 57.8 a 125.3 K, y un intervalo de densidades de 0.4489 a 0.8932 g/cm³. Lago et al [1.65] estudiaron mediante MCEG el equilibrio líquido-vapor del nitrógeno puro, construyeron el diagrama temperatura-densidad, y calcularon la presión de vapor.

Para hidrocarburos existen diversos estudios de simulación molecular. Ryckaert y Bellemans [1.66] realizaron estudios de DM del comportamiento del butano y decano en fase líquida a 290 y 480 K respectivamente. Toxvaerd [1.67] llevo a cabo estudios de DM para calcular la presión en propano, pentano y decano. Cui et al [1.68] estudiaron mediante DM las propiedades reológicas del decano, hexadecano y tetracosano en fase líquida. Smit et al [1.69] estudio mediante la metodología del ensamble de Gibbs, alcanos lineales puros (cadenas con 5, 6, 7, 8, 10, 12, 16, 24 y 48 átomos de carbon) en la región de líquido-vapor, y obtuvo diagramas de coexistencia temperatura-densidad con resultados que concuerdan con los experimentales. Shyamal et al [1.70] también realizaron simulaciones del equilibrio líquido-vapor de alcanos lineales (cadenas con 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16, 24, 36 y 48 átomos de

carbon) con otros parámetros para los potenciales de interacción, y sus resultados también concuerdan con los valores experimentales. Martin y Siepmann [1.71] también realizaron simulaciones de sistemas binarios de alcanos lineales (octano-dodecano y etano-heptano) en la región de líquido-vapor y solo obtuvo buenos resultados para el segundo sistema.

Para mezclas binarias de nitrógeno con hidrocarburos no se encontró ningún estudio de dinámica molecular. Guo et al [1.72] estudiaron mediante DM el sistema N_2 - CO_2 - CH_4 utilizando esferas para representar las moléculas completas, determinaron las densidades de coexistencia, y la composición de las fases en un intervalo de temperaturas de 220 a 240 K, y presiones de 60 a 80 atm.

1.6 CONCLUSIONES.

Los estudios experimentales llevados a cabo son en su mayoría estudios del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios nitrógeno-alcano, hay pocos para sistemas ternarios, y al menos uno para sistemas multicomponentes, no existe ningún estudio experimental del equilibrio líquido-vapor para aceite-nitrógeno. Además no existen estudios experimentales de la tensión superficial para los sistemas binarios y ternarios mencionados anteriormente. De los estudios experimentales de propiedades de transporte, en su mayoría son de difusión, a condiciones de dilución infinita.

Existen varios estudios de simulación molecular para nitrógeno e hidrocarburos puros, así como para mezclas binarias de hidrocarburos. Para mezclas con nitrógeno existe solo un trabajo usando metano y bióxido de carbono, dicho trabajo modela cada molécula del sistema como una esfera, y calcula la coexistencia líquido-vapor.

En este trabajo se estudian las mezclas binarias de nitrógeno con hidrocarburos (metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, y decano), y se modela cada molécula del sistema como un conjunto de esferas. Este estudio hace uso del método de Dinámica Molecular para calcular las propiedades termodinámicas (temperatura, presión de vapor, tensión superficial, densidad, y composición del líquido y del vapor) y de transporte (coeficiente de autodifusión y viscosidad) de los sistemas mencionados.

1.7 BIBLIOGRAFIA.

- [1.1] Carcoana A., *Applied Enhanced Oil Recovery*, 1992, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [1.2] Clancy J.P., Kroll D.E., y Gilchrist R.E., *How Nitrogen is Produced and Used for Enhanced Recovery*, World Oil, 1981, pag. 233.
- [1.3] Moritis G., *EOR Increases 24 % Worldwide; Claims 10 % of U.S. Production*, Oil and Gas Journal, 1992.
- [1.4] Rushing M.D., Thomasson R., Reynolds B., y Crawford P.B., *High Pressure Nitrogen or Air maybe Used for Miscible Displacement in Deep, Hot oil reservoirs*, 1977, SPE 6445.
- [1.5] Peterson A.V., *Optimal Recovery Experiments with N₂ and CO₂* Pet. Eng. Int., 1978.
- [1.6] Moses P.L., y Wilson K., *Phase Equilibrium Considerations in Using Nitrogen for Improved Recovery from Retrograde Condensate Reservoirs*, J. Pet. Tech., 1981, pag. 256.
- [1.7] Vogel J.L., y Yarborough L., *The Effect of Nitrogen on the Phase Behavior and Physical Properties of Reservoir Fluids*, SPE 8815, presentado en el "First Joint SPE/DOE Symposium on Enhance Oil Recovery", celebrado en Tulsa, Oklahoma, abr 20-23, 1980.
- [1.8] Crawford P.B., *Increasing Recovery Using Nitrogen*, The American Oil & Gas Reporter, 1981, pag. 11.
- [1.9] *Petróleos Mexicanos, Campo Akal. Complejo Cantarell. Estudio del Comportamiento con y sin Inyección de Agua*, Subdirección de producción primaria, 1983.
- [1.10] Thomas L.K., Dixon T.N., Pierson R.G., Hermansen J., *Ekofisk Nitrogen Injection*, SPE Formation Evaluation, 1991, Vol. 6, pag. 151.
- [1.11] Lopez C., y Urquieta S.E., *Estudios de Simulación del Comportamiento de Fase de Mezclas de Fluidos de Yacimientos con Nitrógeno*, IMP, Subdirección de Tecnología de Explotación, 1991.
- [1.12] Peng D., Robinson D.B., *A New Two-Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976, Vol. 15, pag. 59.
- [1.13] PEMEX, Boletín 300/96, Sep. 1996.
- [1.14] Zenteno B., *Exploración y Explotación Petrolera en México y en el Mundo*, Petróleos Mexicanos, Subdirección de Producción Primaria, 1983.
- [1.15] Stryjek R., Chappellear P.S., y Kobayashi R., *Low-Temperature Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Methane System*, J. Chem. Eng. Data., 1974, Vol. 19, pag. 334.
- [1.16] Kidnay A.J., Miller R.C., Parrish W.R., y Hiza M.J., *Liquid-Vapor Phase Equilibria in the N₂-CH₄ System from 130 to 180 K*, Cryogenics, 1975, pag. 531.
- [1.17] Parrish, W.R., y Hiza M.J., *Liquid-Vapor Equilibria in the Nitrogen-Methane System between 95 and 120 K*, Adv. Cryog. Eng., 1974, Vol. 19, pag. 300.
- [1.18] Stryjek R., Chappellear P.S., y Kobayashi R., *Low-Temperature Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Ethane System*, J. Chem. Eng. Data. 1974, Vol. 19, pag. 340.
- [1.19] Grauso L, Fredenslund A., y Mollerup J. *Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Systems C₂H₆ + N₂, C₂H₄ + N₂, C₃H₈ + N₂, and C₃H₆ + N₂*, Fluid Pha. Equil., 1977, Vol. 1, pag. 13.
- [1.20] Roof J.G., y Baron J.D., *Critical Loci of Binary Mixtures of Propane with Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen*, J. Chem. Eng. Data., 1967, Vol. 12, pag. 292.
- [1.21] Schindler D.L., Swift G.W., y Kurata F., *More Low Temperature V-L Design Data*, Hydrocarbon Process., 1966, Vol. 45, pag. 205.
- [1.22] Roberts J.R., y McKetta J.J. *Vapor-Liquid in the n-Butane-Nitrogen System*, A.I.C.H.E. J., 1961, Vol. 7, pag. 173.
- [1.23] Malowski M.K.F., Sandler S.L., *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of the Binary Mixtures Nitrogen + n-Butane and Argon + n-Butane*, J. Chem. Eng. Data., 1989, Vol. 34, pag. 424.
- [1.24] Brown T.S., Nicson V.G., Sloan E.D., y Kidnay A.J., *Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems of Nitrogen, Carbon Dioxide, and n-Butane at Temperatures from 220 to 344 K*, Fluid Pha. Equil., 1989, Vol. 53, pag. 7.
- [1.25] Shibata S.K., Sandler S.L., *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria Involving Mixtures of Nitrogen, Carbon Dioxide, and n-Butane*, J. Chem. Eng. Data., 1989, Vol. 34, pag. 291.
- [1.26] Akers W.W., Atwell L.L., y Robinson J.A., *Nitrogen-Butane System*, Ind. Eng. Chem., 1954, Vol. 46, pag. 2539.
- [1.27] Kaira H., Robinson D.B., y Besserer G.J., *The Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-n-Pentane System*, J. Chem. Eng. Data. 1977, Vol. 22, pag. 215.
- [1.28] Poston R.S., y McKetta J.J., *Vapor-Liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System*, J. Chem. Eng. Data. 1966, Vol. 11, pag. 364.
- [1.29] Akers W.W., Kehn, D.M., y Kilgore C.H., *Volumetric and Phase Behavior of Nitrogen-Hydrocarbon Systems*, Ind. & Eng. Chem. 1954, Vol. 46, pag. 2536.

- [1.30] Brunner G., Peter S., y Wenzel H., Phase Equilibrium in the Systems n-Heptane-Nitrogen, Methylcyclohexane-Nitrogen and n-Heptane-Methylcyclohexane at High Pressures, Chem. Eng. J. 1974, Vol. 7, pag. 99.
- [1.31] Fiquiere P., Hom J.F., Laugier S., Renon H., Richon D., y Szwarc H. Vapor-Liquid Equilibria Up to 40000 KPa and 400 C : A new Static Method, A.I.C.H.E. J., 1980, Vol. 26, pag. 872.
- [1.32] Legrel D., Richon D., y Renon H., Vapor-Liquid Equilibria up to 100 MPa : A new Apparatus, A.I.C.H.E. J., 1981, Vol. 27, pag. 203.
- [1.33] Llave F.M., Chung T.H., Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Hydrocarbon Systems at Elevated Pressures, J. Chem. Eng. Data., 1988, Vol. 33, pag. 123.
- [1.34] Azarnoosh A., y McKetta J.J. Nitrogen-n-Decane System in the Two-Phase Region, J. Chem. Eng. Data. 1963, Vol. 8, pag. 494.
- [1.35] Lin H., Kim H., y Chao K., Gas-Liquid Equilibria in Nitrogen + n-Hexadecane mixtures at elevated temperatures and pressures, Fluid Pha. Equil., 1981, pag. 181.
- [1.36] Shinn-Der Chang; Benjamin C. Y., Vapor-Liquid Equilibria in the nitrogen-methane-ethane system, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. Vol. 81, pag. 18.
- [1.37] Cosway H.F., y Katz D.L., Low-Temperature Vapor-Liquid Equilibria in Ternary and Quaternary Systems Containing Hydrogen, Nitrogen, Methane and Ethane, A.I.C.H.E.J., 1959, Vol. 5, pag. 46.
- [1.38] Gupta M.K., Gardner G.C., Hegarty M.J., y Kidnay A.J., Liquid-Vapor Equilibria for the $N_2 + CH_4 + C_2H_6$ System from 260 to 280 K, J. Chem. Eng. Data. 1980, Vol. 25, pag. 313.
- [1.39] Poon D.P.L., y C.-Y. Lu B., Phase Equilibria for Systems Containing Nitrogen, Methane and Propane, Adv. Cryog. Eng. 1974, Vol. 19, pag. 292.
- [1.40] Roberts L.R., y McKetta J.J., Vapor-Liquid Equilibrium in the n-Butane-Methane-Nitrogen System, J. Chem. Eng. Data. 1963, Vol. 8, pag. 161.
- [1.41] Poston R.S., y McKetta J.J., Vapor-Liquid Equilibrium in the Methane-n-Hexane-Nitrogen System, A.I.C.H.E.J., 1965, Vol. 11, pag. 917.
- [1.42] Azarnoosh A., y McKetta J.J., Vapor-Liquid Equilibrium in the Methane-n-Decane-Nitrogen System, J. Chem. Eng. Data., 1963, Vol. 8, pag. 513
- [1.43] Lehigh W.R., y McKetta J.J., Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-n-Butane-Nitrogen System, J. Chem. Eng. Data., 1966, Vol. 11, pag. 180.
- [1.44] Roberts L.R., y McKetta J.J., Vapor-Liquid Equilibria in a Natural Gas-Condensate-Nitrogen System, J. Chem. Eng. Data., 1963, Vol. 8, pag. 478.
- [1.45] Llave F.M., Luks K.D., y Kohn J.P., Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Binary Systems Nitrogen + Ethane and Nitrogen + Propane, J. Chem. Eng. Data., 1985, Vol. 30, pag. 435.
- [1.46] Yu P., Elshayal I.M., y C.-Y Lu B., Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Nitrogen-Methane-Ethane System, Can. J. Chem. Eng., 1969, Vol. 47, pag. 495.
- [1.47] Llave F.M., Luks K.D., y Kohn J.P., Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Nitrogen + Methane + Ethane and Nitrogen + Methane + Propane Systems, J. Chem. Eng. Data., 1987, Vol. 32, pag. 14.
- [1.48] Merril R.C., Luks K.D., y Kohn J.P., Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Methane + n-Butane + Nitrogen System, Adv. Cryog. Eng., 1984, Vol. 29, pag. 949.
- [1.49] Merril R.C., Luks K.D., y Kohn J.P., Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Methane + n-Hexane + Nitrogen and Methane + n-Pentane + Nitrogen System, J. Chem. Eng. Data., 1984, Vol. 29, pag. 272.
- [1.50] Chen W., Luks K.D., y Kohn J.P., Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Nitrogen + Methane + n-Heptane System, J. Chem. Eng. Data., 1989, Vol. 34, pag. 312.
- [1.51] Chen W., Llave F.M., Luks K.D., y Kohn J.P., Three-Phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Nitrogen + Ethane + n-Butane System, J. Chem. Eng. Data., 1989, Vol. 34, pag. 233.
- [1.52] Hsieh M-W., y Cheh H. Y., Binary Diffusivities of Nitrogen-Methane and Nitrogen-Methyl Chloride Systems, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1978, Vol. 17, pag. 210.
- [1.53] Pal A.K., Bhattacharyya S.K., Barua A.K., Thermal Diffusion in Polyatomic Gas Mixtures : Methane-Nitrogen and Methane-Carbon Dioxide Systems, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1974, Vol. 7, pag. 178.
- [1.54] Wakeham W.A., y Slater D.H., Diffusion Coefficients for n-Alkanes in Binary Gaseous Mixtures with Nitrogen, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1973, Vol. 6, pag. 886.
- [1.55] Kilic S., Hafskjold B., Borgen O., Ratkje S.K., y Hovde E., High-Pressure Diffusion Measurements by Mach-Zehnder Interferometry, A.I.Ch.E. J., 1991, Vol. 37, pag. 142.
- [1.56] Redlich O., y Kwong J.N., Chem. Rev., 1949, Vol. 44, pag. 237.
- [1.57] Arevalo J.A., Recuperación Mejorada de Aceite Mediante la Inyección de Nitrógeno, Tesis de Maestría, UNAM, 1994.
- [1.58] Frenkel D., y Smit B., Understanding Molecular Simulation : from Algorithms to Applications, Academic Press, 1996.
- [1.59] Harris J.G., Liquid-Vapor of Alkane Oligomers. Structure and Thermodynamics from Molecular Dynamics Simulations of Chemically Realistic Models, J. Phys. Chem., 1992, Vol. 96, pag. 5077.
- [1.60] Metropolis N., y Ulam S., The Monte Carlo Method, J. Am. Stat. Ass., 1949, vol. 44, pag. 335.

- [1.61] Panagiotopoulos A.Z., Direct Determination of Phase Equilibria Using Simulation Methods, *Molec. Phys.*, 1987, Vol. 61, pag. 813.
- [1.62] Kofke D.A., Direct Evaluation of Phase Coexistence by Molecular Simulation via Integration along the Saturation line, *J. Chem. Phys.*, 1993, Vol. 98, pag. 4149.
- [1.63] Nath S.K., Escobedo F.A., y de Pablo J.J., On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibria for Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 1998, Vol. 108, pag. 9905.
- [1.64] Cheung P.S.Y., y Fowles J.G., The Properties of Liquid Nitrogen IV. A Computer Simulation, *Molec. Phys.*, 1975, Vol. 30., pag. 921.
- [1.65] Lago S., Garzon B., Calero S., y Vega C., Accurate Simulations of the Vapor-Liquid Equilibrium of Important Organic Solvents and Other Diatomics, *J. Phys. Chem.*, 1997, Vol. 101, pag. 6763.
- [1.66] Ryckaert J.P., y Bellemans A., Molecular Dynamics of Liquid Alkanes, *Discuss. Faraday Soc.*, 1978, Vol. 66, pag. 95.
- [1.67] Toxvaerd S., Molecular Dynamics Calculation of the Equation of State of Alkanes, *J. Chem. Phys.*, Vol. 93, pag. 4290.
- [1.68] Cui S.T., Gupta A., Cummings F.T., y Cochran H.D., Molecular Dynamics Simulations of the Reology of Normal Decane, Hexadecane, and Tetracosane, *J. Chem. Phys.*, 1996, Vol. 105, pag. 1214.
- [1.69] Smit B., Karaborni S., y Siepmann J.I., Computer Simulations of Vapor-Liquid Phase Equilibria of n-Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 1995, Vol. 102, pag. 2126.
- [1.70] Shyamal K.N., Escobedo F.A., de Pablo J.J., On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibria for Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 1998, Vol. 108 pag. 9905.
- [1.71] Martin M.G., y Siepmann J.I., Predicting Multicomponent Phase Equilibria and Free Energies of Transfer for Alkanes by Molecular Simulation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, Vol. 119, pag. 8921.
- [1.72] Guo M.-X., y Lu B. C.-Y., Molecular Simulations of Thermodynamic Properties for N₂-CO₂-CH₄ Mixtures at Saturation Conditions, *Thermochimica Acta*, 1997, Vol. 297, pag. 187.

CAPITULO 2.

METODOLOGÍA DE DINÁMICA MOLECULAR

2.1 INTRODUCCIÓN.

El método de Dinámica Molecular es un método de simulación de modelos a escala molecular de la materia. Este método fue originalmente desarrollado en los años cincuentas, pero fue hasta la mitad de los setentas cuando empezó a recibir amplia atención por la comunidad científica, esto sucedió principalmente al poder que empezaron a tener las computadoras, y a su accesibilidad. Hoy en día los métodos de simulación continúan atrayendo la atención de investigadores con nuevos problemas de la teoría molecular.

La esencia de la dinámica molecular es : Resolver numéricamente el problema de N cuerpos de la mecánica clásica. Desde el tiempo de Newton, el problema de N cuerpos se ha visto como un problema importante, pero las razones de su importancia han evolucionado. En el presente su importancia radica en la esperanza de que el comportamiento de grandes colecciones de partículas pueda ser explicado al examinar el movimiento de partículas individuales en sistemas con cientos ó miles de partículas.

Las simulaciones a escala molecular involucran un procedimiento de tres pasos :

- (a) Modelamiento de partículas individuales.
- (b) Simulación del movimiento de un gran numero de las partículas modeladas en (a).
- (c) Análisis de los resultados de simulación, y calculo de propiedades.

2.2 CONDICIONES PERIÓDICAS.

Al igual que en los métodos experimentales, DM trabaja con una muestra de un compuesto o de una mezcla de compuestos de interés. DM toma el sistema original con cientos o miles de moléculas con condiciones periódicas (CP) en todas direcciones, de tal forma que se obtiene un sistema de tamaño infinito. En la figura 2.1 representamos gráficamente esto.

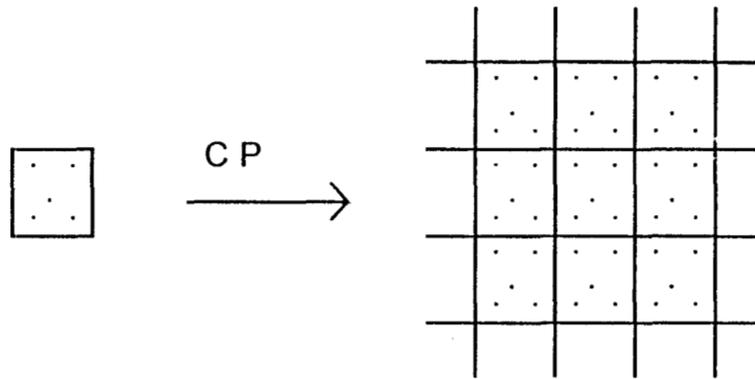


Figura 2.1 Un sistema finito bajo condiciones periódicas.

Las paredes de los subsistemas que componen el sistema macroscópico no son paredes físicas, únicamente delimitan el espacio que ocupan las moléculas de cada subsistema. Al conjunto de subsistemas que simulamos lo denominamos ensamble. En la Tabla 2.1 aparecen las características de los diferentes ensambles [2.1].

Tabla 2.1 Características de los ensambles.

Sistema	Características	Propiedades Especificadas	Nombre
Aislado	No hay transporte de calor ni de masa a través de las paredes	N, V, E	Microcanónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de las paredes	N, V, T	Canónico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de las paredes	μ , V, T	Gran Canónico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de paredes flexibles	μ , P, T	Isotérmico-Isobárico

donde μ es el potencial químico, V el volumen, E la energía, T la temperatura, y P la presión del sistema.

2.3 ALGORITMO DE VERLET.

En DM el movimiento de cada átomo ó molécula dentro del sistema está determinado por la Ley de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.1)$$

donde F_i es la fuerza sobre el átomo i debida a las interacciones con los demás átomos del sistema, m_i es su masa y a_i su aceleración, la cual es igual a :

$$\mathbf{a}_i = \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (2.2)$$

donde $\ddot{\mathbf{r}}_i$ es la segunda derivada del vector de posición de la partícula i .

Los programas de DM [2.2-2.4] usan algoritmos de integración en el tiempo, requieren de la integración de la ecuación de movimiento de los átomos que interactúan y así poder seguir su trayectoria. Estos algoritmos están basados en métodos de diferencias finitas donde el tiempo se discretiza. Conociendo las posiciones de los átomos y algunas de sus derivadas en el tiempo t , el esquema de integración predice las posiciones de los átomos al tiempo $t + \Delta t$. Realizando iteraciones con este procedimiento, la evolución del sistema puede determinarse para tiempos largos (picosegundos).

Debido a que estos esquemas son aproximados, existen dos tipos de errores asociados con ellos. Los errores de truncación se refieren a la exactitud del resultado del método de diferencias finitas, con respecto a la solución real. Los métodos de diferencias finitas generalmente están basados sobre una expansión de Taylor truncada hasta algún término. Los errores por redondeo están relacionados con la implementación particular del algoritmo en cuanto al número de cifras significativas empleadas. Ambos tipos de errores se pueden reducir empleando Δt pequeños, del orden de 1 fs.

Uno de los algoritmos más simples que integran la ecuación de movimiento de Newton es el de Verlet, para derivarlo se toman expansiones truncadas de la serie de Taylor de la posición de los átomos alrededor de un tiempo t .

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\dddot{\mathbf{r}}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \frac{\text{.....}}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!} \Delta t^2 - \frac{\dddot{\mathbf{r}}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \frac{\text{.....}}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (2.4)$$

sumando las dos expresiones anteriores tenemos :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 + \frac{2 \text{.....}}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (2.5)$$

truncando hasta la segunda derivada :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 \quad (2.6)$$

introduciendo (2.1) y (2.2) en la ecuación (2.6) :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.7)$$

el cual es propiamente el algoritmo de Verlet, dicho algoritmo tiene un error proporcional a Δt^4 . El procedimiento para obtener las fuerzas aparece en el capítulo 3.

Restando (2.3) de (2.4) tenemos :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{2\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \dots \quad (2.8)$$

sustituyendo la primera derivada del vector de posición y truncando hasta la segunda derivada, queda :

$$\mathbf{v}_i(t) \approx \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.9)$$

la cual es la expresión usada para calcular la velocidad de las partículas al tiempo t y tiene un error proporcional a Δt^3 .

2.4 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.

Hasta aquí hemos tratado sólo con información (posiciones de átomos, velocidades, aceleraciones, etc.) a nivel microscópico, y la conversión de esta información en términos macroscópicos (presión, temperatura, energía interna, etc.) es del ámbito de la termodinámica estadística.

Como mencionábamos anteriormente el objetivo de la dinámica molecular es predecir la evolución del sistema, y con esto poder crear un número muy grande de configuraciones no sólo de posiciones de las N partículas, $\mathbf{r}^N(t)$, sino también de los momentos, $\mathbf{p}^N(t)$. Así cualquier propiedad cuantificable, A , puede ser interpretada en términos de la configuración instantánea del sistema (posiciones y momentos), $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. En el equilibrio el valor promedio de A , $\langle A \rangle$, se puede obtener sobre un tiempo infinito [2.2], y está dado por :

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) \quad (2.10)$$

En particular la energía total, E_T , del sistema estará dada por la suma de las energías cinética, E_K , y potencial, E_P , mientras que la primera dependerá de la configuración de momentos, la segunda dependerá de la configuración de las posiciones de los átomos de cada molécula.

$$\langle E_T(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \rangle = \langle E_K(\mathbf{p}^N) \rangle + \langle E_P(\mathbf{r}^N) \rangle \quad (2.11)$$

La E_P se discutirá en el capítulo 3, mientras que la E_K se calcula como :

$$E_K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (2.12)$$

2.4.1 TEMPERATURA.

La temperatura se calcula usando el resultado anterior, y de la conclusión de termodinámica estadística, en la que la única contribución a la energía cinética es debida a la energía translacional.

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.13)$$

Así definiremos una temperatura instantánea T_i , la cual cumple $\langle T_i \rangle = T$:

$$T_i = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} \quad (2.14)$$

La ecuación (2.14) nos permite calcular la temperatura instantánea del sistema a partir de los momentos y las masas de las partículas que componen al sistema. Para moléculas rígidas ó semirígidas se restringe las vibración de la distancia y/o ángulos de enlace. Para un sistema de N moléculas , sujeto a restricciones moleculares internas, el número de grados de libertad será $3N - N_c$, donde N_c es el número total de restricciones independientes [2.2], entonces (2.14) se convierte en :

$$T_i = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (2.15)$$

2.4.2 PRESIÓN.

Ahora consideremos la presión en el seno del sistema. La ecuación (2.1) se puede escribir como :

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.16)$$

consideremos la magnitud :

$$G = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (2.17)$$

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (2.18)$$

transformando el primer sumando y comparándolo con la ecuación (2.13) :

$$\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = \sum_i m_i v_i^2 = 3Nk_B T \quad (2.19)$$

usando (2.16) y (2.19), la ecuación (2.18) queda :

$$\frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i = 3Nk_B T + \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (2.20)$$

la media temporal de (2.20) en el intervalo τ es :

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} dt = \left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = 3Nk_B \langle T \rangle + \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = \frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] \quad (2.21)$$

en el limite cuando τ tiende a infinito :

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = -3Nk_B \langle T \rangle \quad (2.22)$$

si dividimos las fuerzas en internas, F_i^I , y externas, F_i^E , y si las partículas están dentro de un paralelepipedo de lados L_x , L_y y L_z , de volumen $V=L_x L_y L_z$, entonces la parte debida a fuerzas externas [2.2] se escribe como :

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^E \right\rangle = \langle L_x(-PL_yL_z) \rangle + \langle L_y(-PL_xL_z) \rangle + \langle L_z(-PL_xL_y) \rangle = -3\langle PV \rangle \quad (2.23)$$

donde P es la presión ejercida sobre las paredes, en un fluido uniforme esta será constante e igual en todas direcciones, por lo tanto (2.22) queda como :

$$\langle PV \rangle = Nk_B \langle T \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^I \right\rangle \quad (2.24)$$

si asumimos que las únicas interacciones entre átomos, ocurren entre pares de átomos en un volumen constante, entonces (2.24) queda como :

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^I \right\rangle \quad (2.25)$$

la expresión anterior es la utilizada para calcular la presión en el seno del sistema.

Para un fluido molecular hay dos formas de calcular el tensor de presión, un formalismo es el atómico y el otro es el molecular [2.5,2.6], el formalismo atómico ocupa propiedades de cada átomo de cada molécula, nosotros ocupamos el formalismo molecular el cual ocupa propiedades del centro de masa de las moléculas, se ha demostrado que para tiempos de integración suficientemente largos (del orden de 10^2 ps) estos dos formalismos son equivalentes [2.5], utilizando el formalismo molecular tenemos la siguiente definición del tensor de presión VP [2.7] :

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{j>i} \sum_{a,b} (r_{ij})_{\alpha} (F_{iajb})_{\beta} \quad (2.26)$$

donde $\alpha=x,y,z$ y $\beta=x,y,z$, con $\alpha \neq \beta$, v_{ia} es la velocidad del centro de masas de la molécula i en la dirección a, $(r_{ij})_{\alpha}$ es la distancia entre las moléculas i y j en la dirección a, y $(F_{iajb})_{\beta}$ es la fuerza que el átomo a en la molécula i ejerce sobre el átomo b de la molécula j en la dirección b.

Podemos definir una presión instantánea del sistema en términos de los elementos del tensor de presión (2.26) :

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (2.27)$$

Durante una simulación no se calculan todas las posibles interacciones, únicamente se calculan aquellas que son significativas, es decir se calculan solo las interacciones entre un átomo o molécula y los demás átomos o moléculas que se encuentran dentro de una cierta distancia, a la que denominamos radio de corte, r_c . Debido a esto la presión instantánea calculada será ligeramente diferente de la presión real. En simulación de sistemas en fase homogénea podemos estimar este error y corregirlo, dicha corrección se conoce como

corrección de largo alcance (CLA), así podemos hablar de una presión de largo alcance P_{LA} [2.3] la cual estará dada por :

$$\frac{P_{LA}}{\rho k_B T} = \frac{-2\pi\rho}{3k_B T} \int_{r_c}^{\infty} dr r \frac{dE_p}{dr} g(r)r^2 \quad (2.28)$$

donde ρ es la densidad del sistema y $g(r)$ es la función de distribución radial. La función de distribución radial es la probabilidad de encontrar dos partículas a una distancia r , en un fluido uniforme normalmente esta probabilidad es de 1 mas alla del radio de corte.

Finalmente la presión de nuestro sistema estará dado por la suma de las ecuaciones (2.28) y (2.25).

$$P = \langle P \rangle + P_{LA} \quad (2.29)$$

2.4.3 EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.

Las simulaciones de sistemas en una sola fase se realizan en celdas cúbicas, mientras que muchas de las simulaciones de sistemas de dos fases o mas normalmente se realizan en celdas rectangulares. En la figura 2.2 está representada la mitad superior de la celda de simulación de un sistema en coexistencia líquido-vapor, también está señalada la región que representa la interface entre el líquido y el vapor. Del lado derecho de la figura vemos como varia la densidad ρ del sistema a lo largo de la celda de simulación en su eje z . En la región interfacial se da la variación entre una región de alta y una de baja densidad.

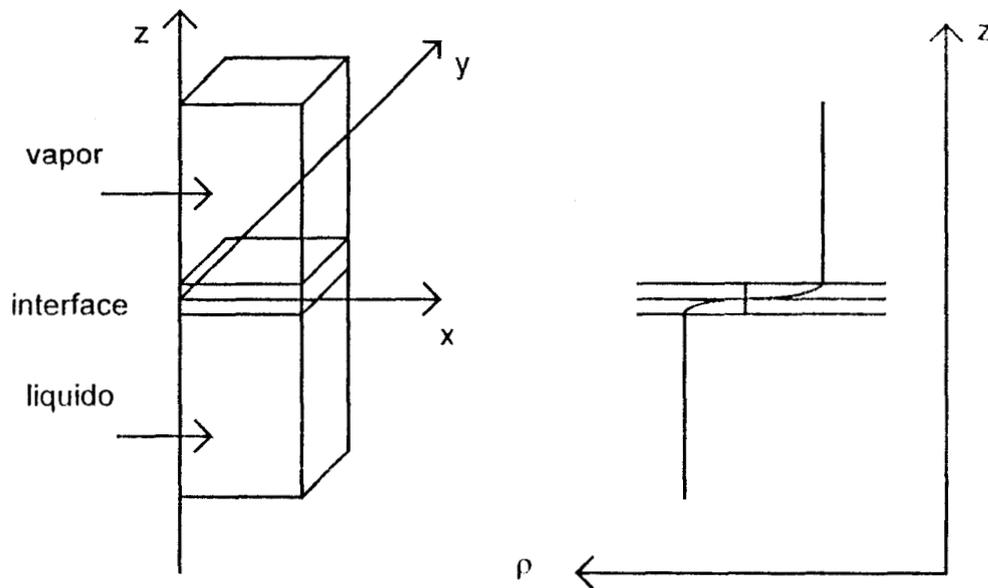


Figura 2.2 Modelo de la coexistencia del equilibrio de fases líquido-vapor y la variación de la densidad a lo largo de la celda de simulación.

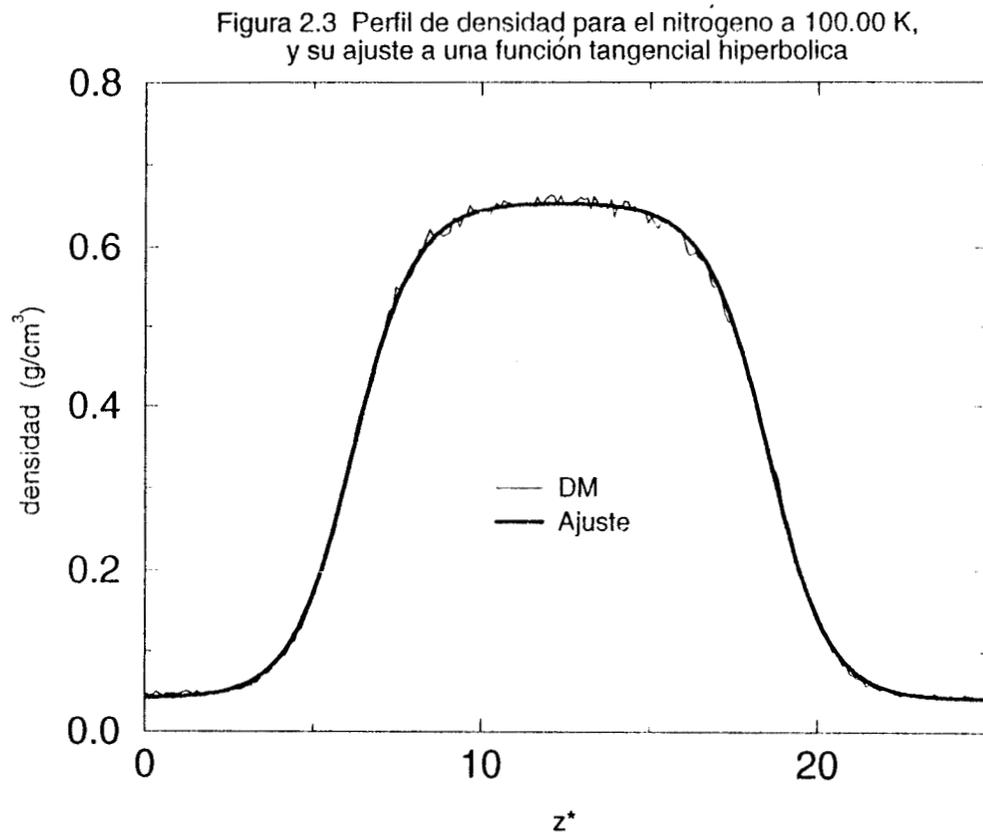
La densidad en función del eje z se puede medir considerando pequeños volúmenes a lo largo del eje z [2.8], de tal forma que la celda se divida en 100 ó 1000 partes, dependiendo de la precisión en el perfil de densidades que se requiera :

$$\rho^*(z) = \frac{N(z)}{L_x * L_y * \Delta z^*} \quad (2.30)$$

donde $\rho^*(z)$ es la densidad en unidades reducidas, $N(z)$ es el número de moléculas con coordenadas entre z y $z+\Delta z$, L_x^* y L_y^* son las dimensiones de la celda en los ejes x y y , en unidades reducidas. Δz^* es el elemento de volumen del cual se está midiendo su densidad, en unidades reducidas. La relación entre la densidad reducida y la densidad en unidades normales esta dada por :

$$\rho(z) = \rho^*(z) \frac{M}{N_A \sigma^3} \quad (2.31)$$

donde N_A es el número de Avogadro, M es la masa molecular de referencia y σ es un tamaño molecular de referencia.

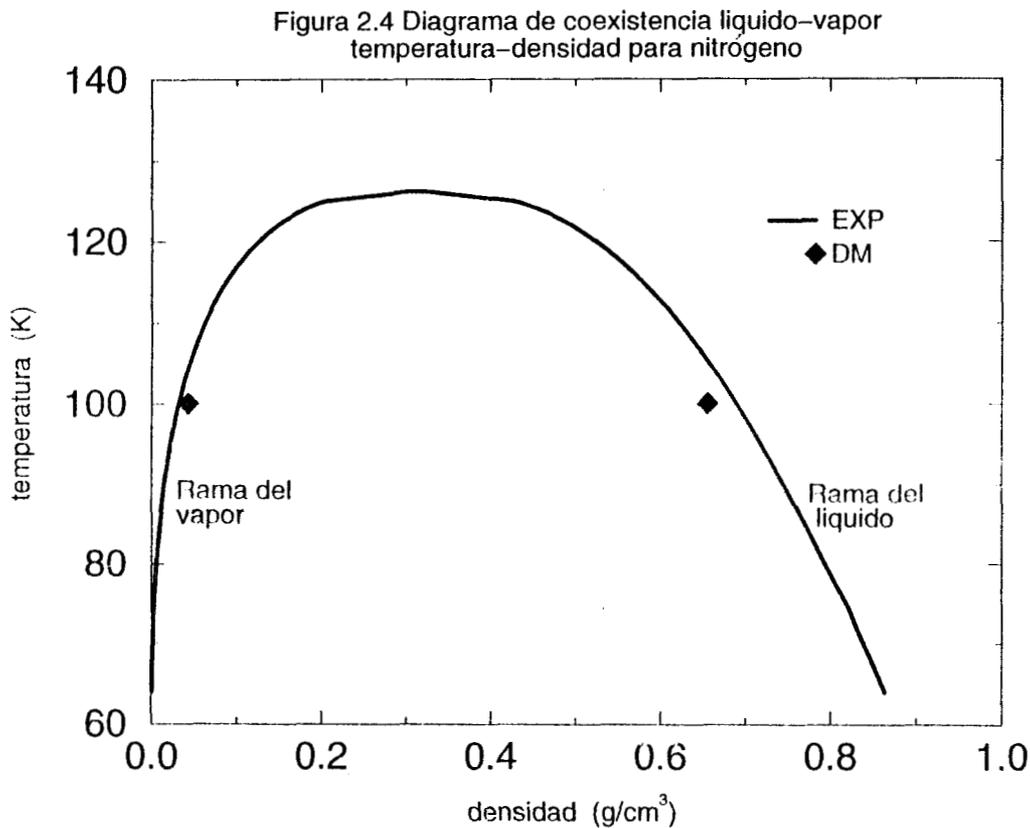


En un sistema homogéneo $\rho(z)$ es constante. A partir de los perfiles de densidad en sistemas heterogéneos, como los representados en la figura 2.2, se pueden obtener tanto las densidades del líquido como las del vapor. En la figura 2.3 se muestra el perfil de densidad a lo largo del eje z de la celda de simulación en unidades reducidas (z^*) para el nitrógeno puro, en la región de coexistencia líquido-vapor a 100.00 K, se forman dos interfaces debido a que el sistema simulado utiliza condiciones periódicas. La región de mayor densidad que se observa en el centro de la figura se asocia con un líquido, mientras que las regiones en los extremos de baja densidad se asocia con vapores que rodean al líquido, y as regiones donde varía la densidad desde una región de baja hasta una de alta densidad las asociamos con regiones interfaciales líquido-vapor.

Como se observa en la figura 2.3 una curva del tipo tangencial hiperbólico se ajusta bien al perfil de densidad [2.9] (línea oscura), dicha curva tiene la forma :

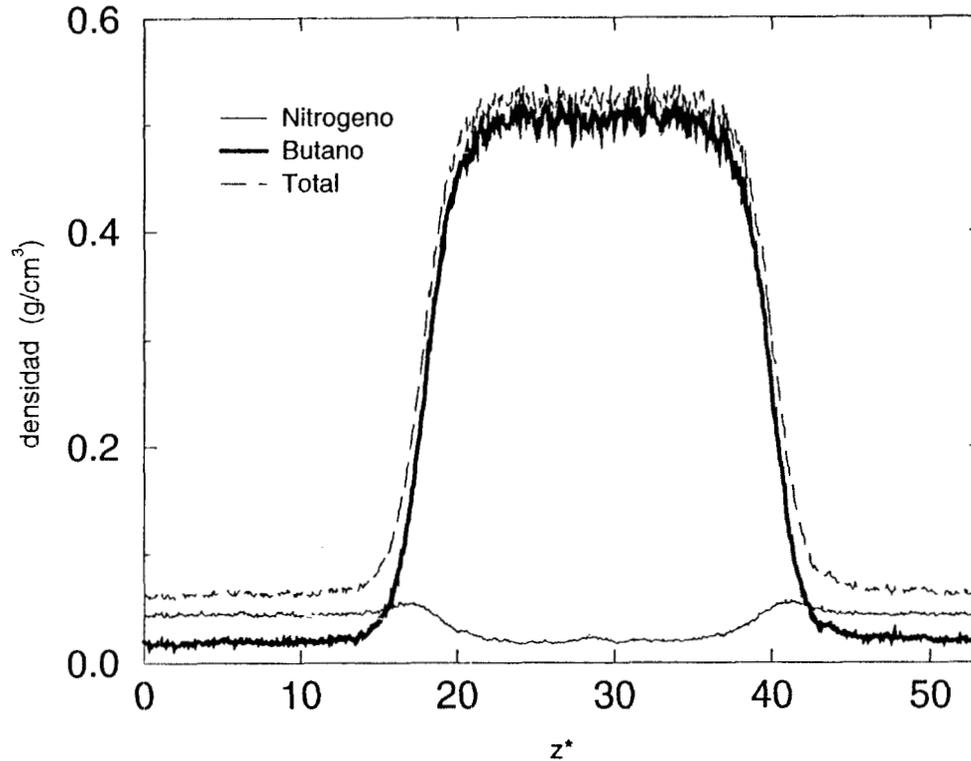
$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V)\tanh\left(\frac{z - z_0}{d}\right) \quad (2.32)$$

donde ρ_V y ρ_L son las densidades del vapor y del líquido respectivamente, z_0 es la posición que divide una de las interfaces en regiones con igual área, y d esta relacionado con el espesor de las interfaces (Superficie divisoria de Gibbs [2.10]).



En la figura 2.4 mostramos el diagrama de coexistencia experimental ajustado a la mejor función temperatura-densidad (línea continua) y las densidades del líquido y del vapor obtenidas de la figura 2.3 (rombos llenos). La curva experimental de la figura 2.4 la podemos dividir en dos ramas que se originan en el máximo de la curva, para un diagrama de presión-densidad tenemos que la línea del lado derecho con mayores densidades corresponde a la rama del líquido, mientras que la del lado derecho con menores densidades corresponde a la rama del vapor. Se pueden realizar varias simulaciones a varias temperaturas de tal forma que se simule casi todo el intervalo de coexistencia. Los dos puntos calculados por dinámica molecular se encuentran cerca de los resultados experimentales.

Figura 2.5 Perfiles de densidad para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K



Mientras que en la figura 2.3 tenemos el perfil de densidades para la simulación del equilibrio líquido-vapor de un componente puro, en la figura 2.5 mostramos el perfil de densidades a lo largo del eje z de simulación en unidades reducidas (z^*), para cada uno de los compuestos del sistema nitrógeno-butano en la región de coexistencia líquido-vapor a 339.40 K, la línea gruesa representa el butano y la línea delgada representa al nitrógeno, la suma de las densidades de los dos compuestos nos da la densidad total tanto en la región del líquido como en la del vapor, y es representada por la línea discontinua. En la región central hay una región de alta densidad total, esta región la asociamos con un líquido, el butano tiene una mayor densidad que la del nitrógeno. En los extremos se encuentran regiones de baja densidad total, las cuales asociamos con vapor, la densidad del butano es menor que la del nitrógeno.

La composición de cada una de las fases se obtiene de acuerdo a :

$$X_i^k = \frac{\rho_i^k / M_i}{\rho_i^k / M_i + \rho_j^k / M_j} \quad (2.33)$$

donde X_i^k , ρ_i^k son la fracción molar y la densidad respectivamente del compuesto i en la fase k , y M_i es la masa molecular del componente i .

Figura 2.6 Diagrama de coexistencia líquido-vapor presión-densidad para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K

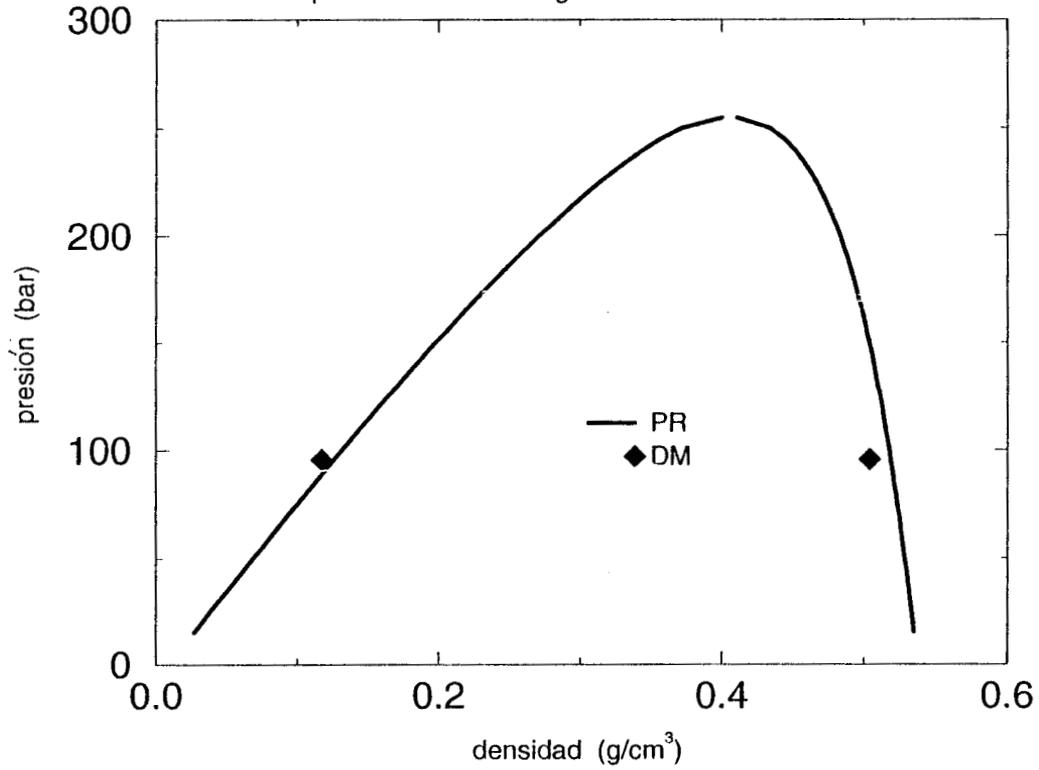
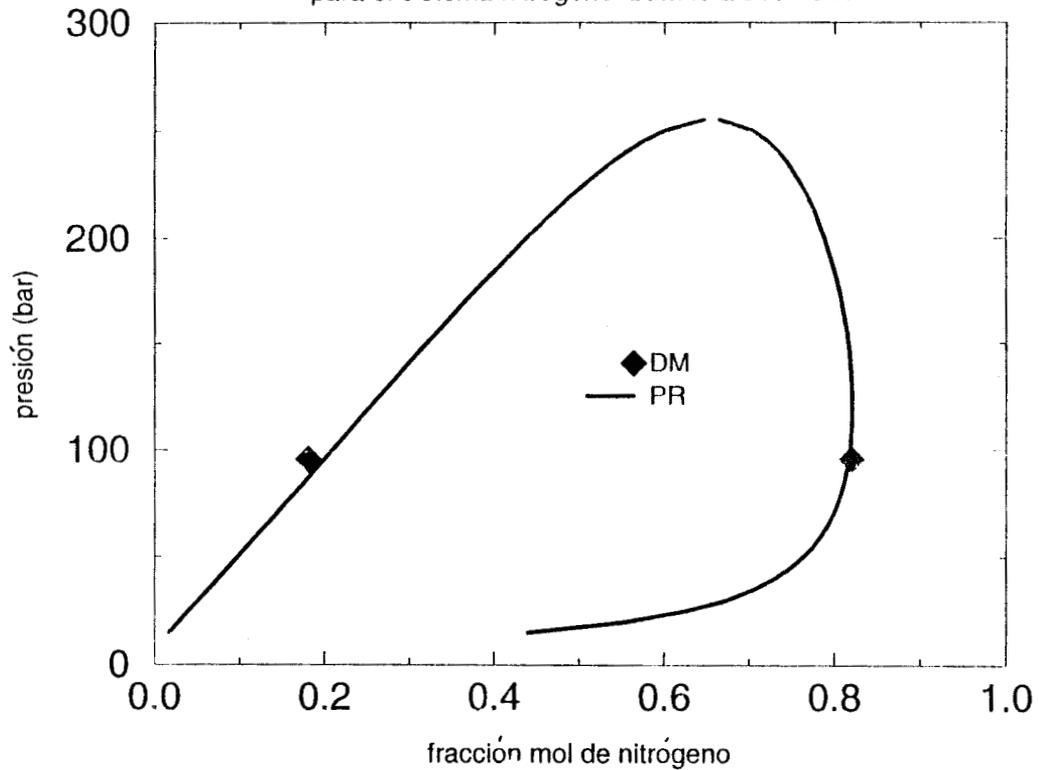


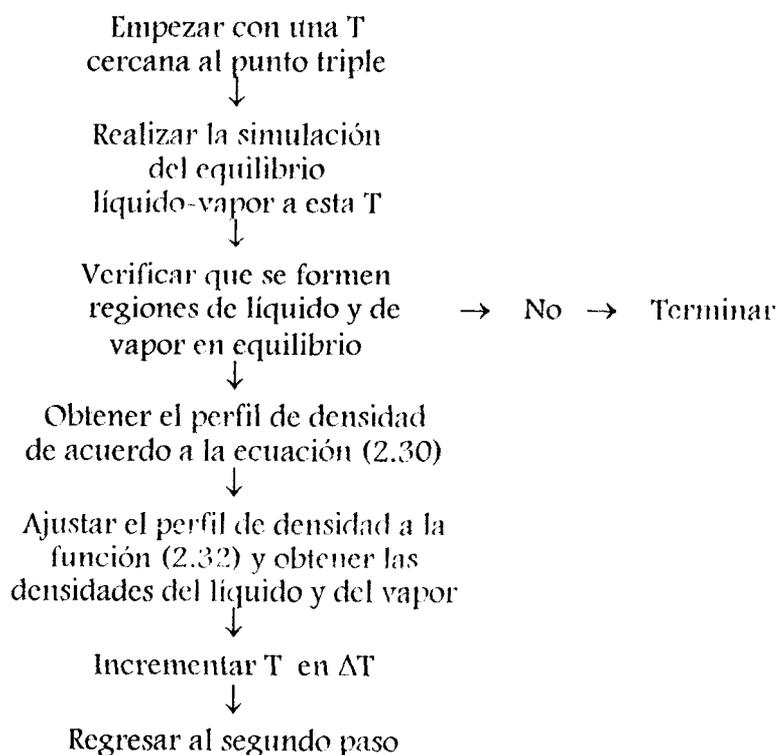
Figura 2.7 Diagrama de coexistencia líquido-vapor presión-composición para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K



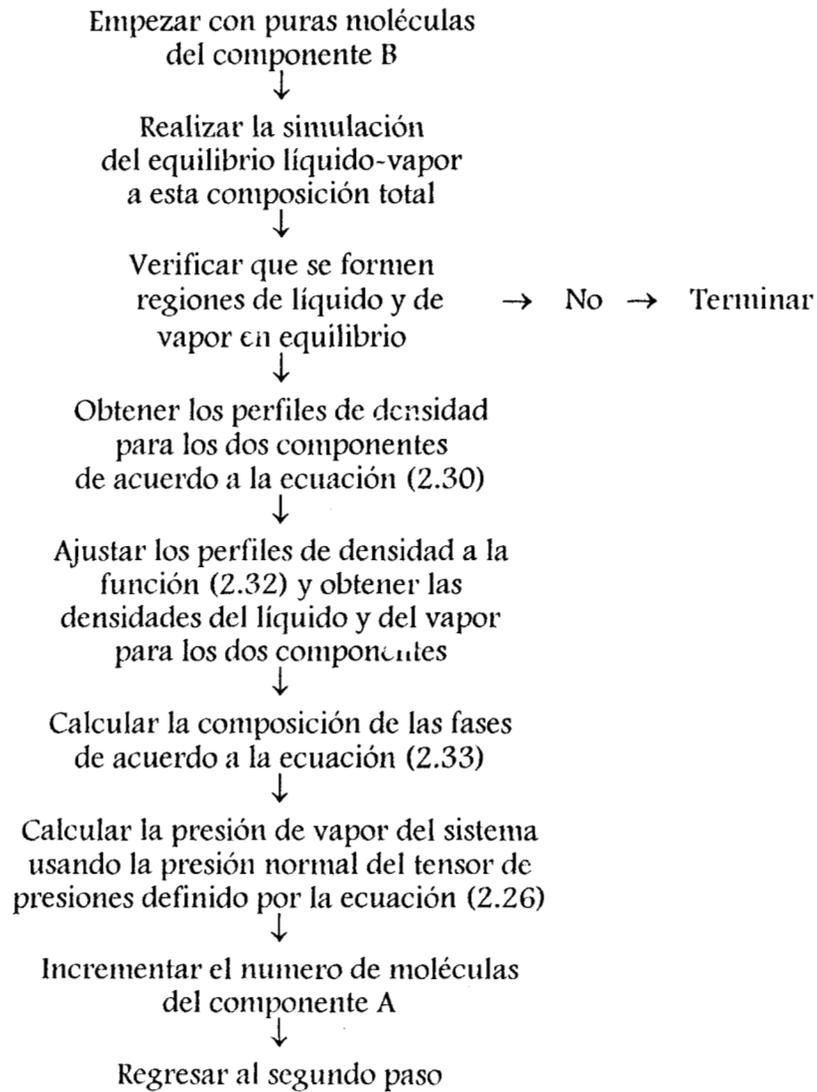
Como el sistema esta en equilibrio entonces las presiones en el vapor y el líquido son iguales. La presión de vapor del sistema la identificamos como el promedio del componente normal del tensor de presión descrito por la ecuación (2.26) a lo largo del eje z de simulación. Si realizamos simulaciones a diferentes composiciones, y calculamos su presión de vapor, entonces podemos construir un diagrama de coexistencia presión-densidad, en la figura 2.6 mostramos el diagrama de coexistencia presión-densidad del sistema nitrógeno-butano de la ecuación de estado de Peng-Robinson (línea continua), junto con las densidades del líquido y del vapor totales obtenidas en la figura 2.5 (rombos llenos). Si simulamos el sistema a varias composiciones de tal forma que se cubra casi todo el intervalo de presiones de vapor mostrado en la figura 2.6 (excepto la región cercana al punto crítico), entonces podemos construir un diagrama presión-densidad casi completo, a excepción de la región cercana al punto crítico.

En la figura 2.7 mostramos el diagrama de coexistencia presión-composición del sistema nitrógeno-butano de la ecuación de Peng-Robinson (línea continua), junto con las composiciones del líquido y del vapor (rombos llenos) provenientes de la ecuación (2.33), en la cual utilizamos las densidades del líquido y del vapor totales obtenidas de la figura 2.5. De las mismas simulaciones que cubren la región presión-densidad se obtiene los datos necesarios para construir el diagrama casi completo presión-composición, a excepción de la región cercana al punto crítico. A diferencia de los diagramas presión-densidad, en los diagramas presión-composición la rama del vapor se encuentra del lado derecho, la rama del vapor se encontrara de un lado o del otro dependiendo de la fracción mol que usamos, es decir si usamos la fracción mol del nitrógeno la rama del vapor se encontrara del lado derecho, pero si usamos la fracción mol del butano entonces la rama del vapor estará del lado izquierdo.

Para el componente puro, los datos del diagrama de coexistencia temperatura-densidad se obtienen de acuerdo al siguiente esquema :



Para una mezcla binaria, los datos de los diagramas de coexistencia presión-densidad y presión-composición se obtienen de acuerdo al siguiente esquema :



2.4.4 ECUACIONES EMPÍRICAS DE ESTADO.

El equilibrio líquido-vapor se establece, a temperatura y presión dadas, cuando la fugacidad de cada componente es igual en todas las fases [2.11], este requerimiento se escribe como :

$$y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l \quad (2.34)$$

donde y_i y x_i es la composición del componente i en la fase vapor y líquido respectivamente, ϕ_i^v y ϕ_i^l son los coeficientes de fugacidad del componente i en la fase vapor y líquido respectivamente. Donde los coeficientes de fugacidad se evalúan como :

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left[\frac{\partial(nZ - n)}{\partial n_i} \right] \frac{dP}{P} = z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^V (Z - 1) \frac{dV}{V} \quad (2.35)$$

Z es el factor de compresibilidad, P es la presión, y V es el volumen. Para evaluar los coeficientes de fugacidad se pueden emplear ecuaciones cúbicas de estado como la de Redlich-Kwong [2.12], o la de Peng-Robinson [2.13]. En nuestros cálculos utilizamos esta última la cual se escribe como :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.36)$$

donde V es el volumen, T es la temperatura, a y b son factores característicos de la mezcla para cada composición del líquido. La expresión anterior se puede escribir como :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.37)$$

$$A = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (2.38)$$

$$B = \frac{b_i P}{RT} \quad (2.39)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.40)$$

sustituyendo (2.36) en la ecuación (2.35), e integrando tenemos :

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} B} \ln \frac{Z + B(1 + \sqrt{2})}{Z + B(1 - \sqrt{2})} \quad (2.41)$$

a_i y b_i son factores, diferentes para cada componente, se calculan como :

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \left(1 + k(1 - T_r^{0.5}) \right)^2 \quad (2.42)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.43)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.44)$$

donde T_c y P_c son las temperatura y presión críticas, R es la constante de los gases, T_r es la temperatura reducida y ω es el factor acéntrico.

Para la mezcla binaria se ocupa la siguiente regla de mezclado :

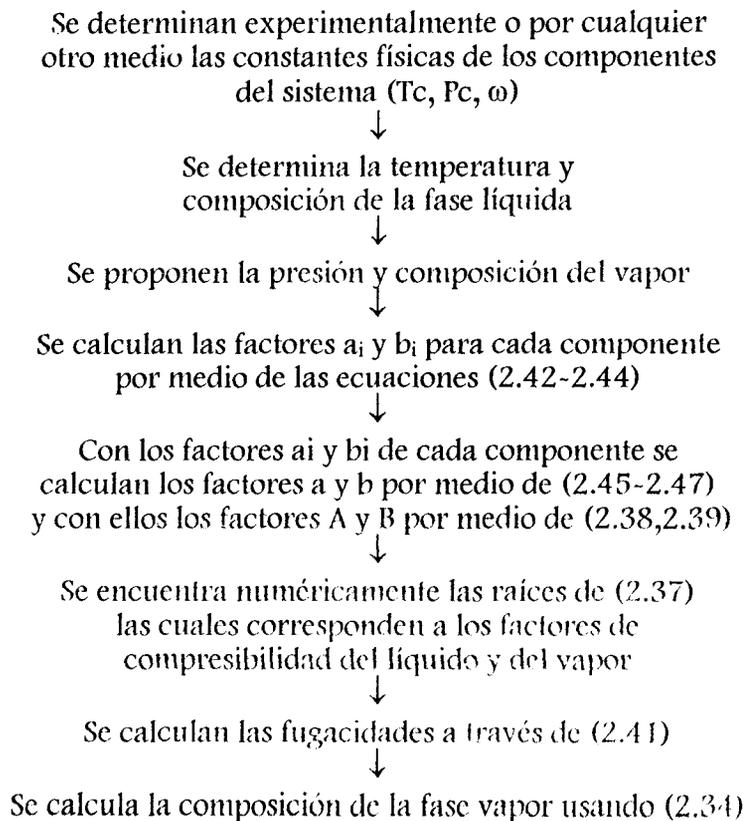
$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.45)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.46)$$

$$a_{ij} = (1 - \lambda_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad (2.47)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida, λ_{ij} es un número positivo pequeño evaluado por datos experimentales.

Los puntos del diagrama de coexistencia presión-composición se calculan de acuerdo al siguiente esquema :



Una vez obtenidos los factores de compresibilidad, de acuerdo a la solución numérica de la ecuación (2.37), podemos calcular las densidades del líquido y del vapor. Con esta información podemos construir los diagramas presión-densidad.

2.4.5 TENSIÓN SUPERFICIAL.

La tensión superficial se calcula de las simulaciones del equilibrio líquido-vapor en la interface de las mismas. Se utilizó la definición de Irving y Kirkwood [2.14] de los componentes del tensor de presión [2.5, 2.6] en su versión molecular para definir la tensión superficial :

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} dz (P_N(z) - P_T(z)) \quad (2.48)$$

donde $P_N(z)$ y $P_T(z)$ son los perfiles de los componentes normal y tangencial del tensor de presión, y L_z es el tamaño de la celda de simulación en la dirección z . El hecho de que tengamos dos interfaces en nuestra caja de simulación lo tomamos en cuenta por el factor 1/2. El perfil del componente normal de la presión $P_N(z)$ [2.7] esta dado por :

$$P_N(z) = \langle \rho(z) \rangle k_B T - \frac{1}{A} \left\langle \sum_{j>i} \sum_a \sum_b \frac{z_{ij} z_{iajb}}{r_{iajb}} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \frac{1}{|z_{ij}|} \Theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \Theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right\rangle \quad (2.49)$$

donde A es el área superficial de una interface, $\rho(z)$ es el perfil de densidad molecular en la dirección z , T es la temperatura, y $\Theta(x)$ es la función escalón, subíndices i y j se refieren a moléculas, mientras que a y b se refieren a átomos en las moléculas i y j . El componente tangencial de la presión $P_T(z)$ se calcula usando la expresión anterior pero sustituyendo $Z_{ij}Z_{iajb}$ por $(X_{ij}X_{iajb} + Y_{ij}Y_{iajb})/2$.

De igual forma podemos calcular una corrección de largo alcance para la tensión superficial (γ_{LA}) [2.7] debido a las interacciones de L_j :

$$\gamma_{LA} = 12\pi (\rho_L - \rho_V)^2 \sum_a^n \sum_b^n \varepsilon_{ab} \sigma_{ab}^6 \int_0^1 ds \int_{r_c}^{\infty} dr \coth\left(\frac{rs}{d}\right) (3s^3 - s) r^{-3} \quad (2.50)$$

donde d es el parámetro definido en (2.32), ε_{ab} y σ_{ab} son los parámetros de Lennard-Jones de los átomos a y b , y s está definido por :

$$s = \frac{z_{ia} - z_{jb}}{r_{iajb}} \quad (2.51)$$

Figura 2.8 Perfil de la diferencia entre las presiones normal y tangencial para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K

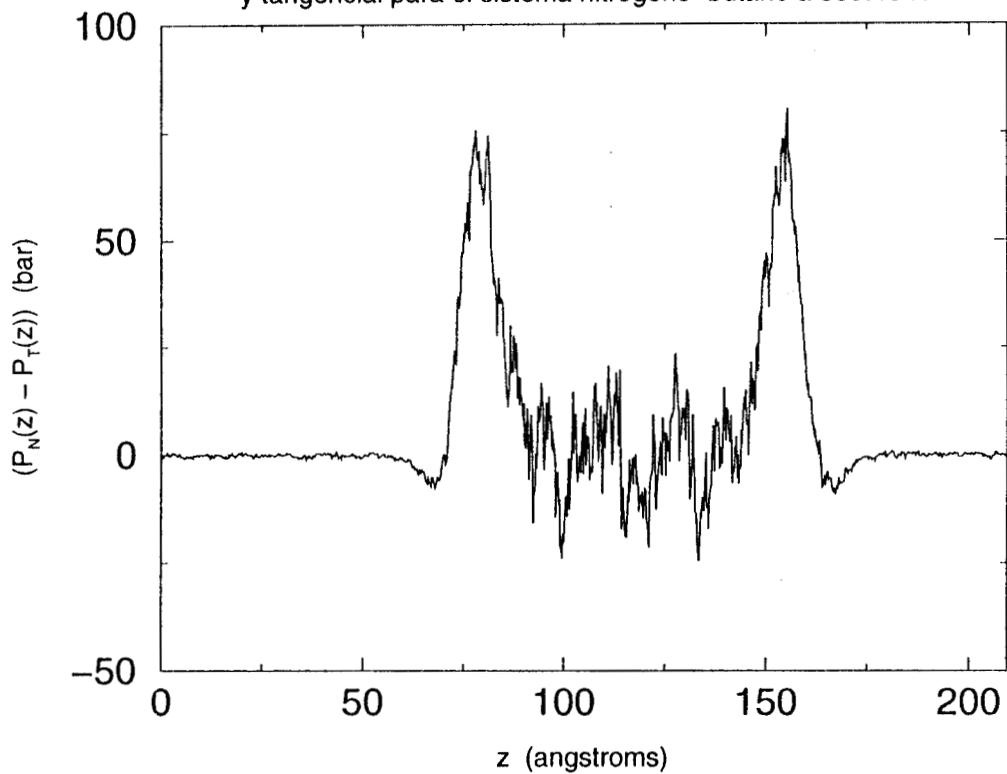
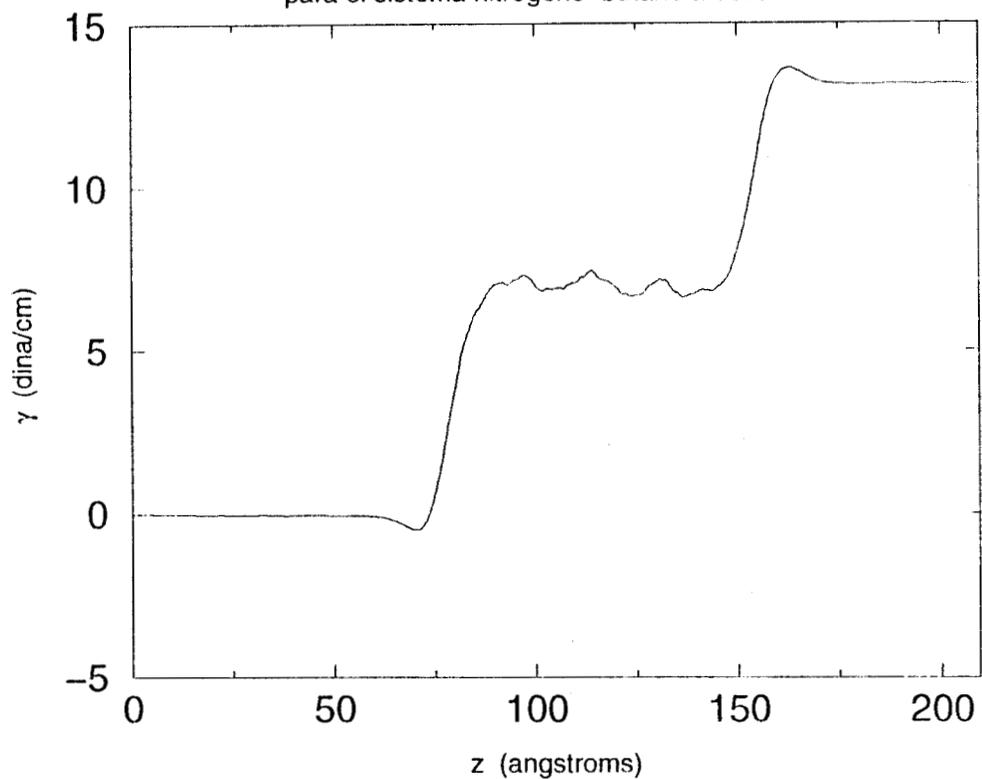


Figura 2.9 Perfil de la integral de la tensión superficial para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K



En la figura 2.8 mostramos el perfil de la diferencia entre las presiones normal y tangencial a lo largo del eje z de la celda de simulación, las presiones normal y tangencial están definidas por la ecuación (2.49), el sistema representado es nitrógeno-butano a 339.40 K. En la fase líquida o en la fase vapor la diferencia entre las presiones normal y tangencial debe ser de cero, debido a que estamos en una región homogénea. La fase vapor se encuentra en los extremos de la celda de simulación, entre 0 y 60 Å, y 175 y 220 Å, aunque se ven ligeras fluctuaciones en promedio la diferencia es cero. La fase líquida se encuentra entre 90 y 140 Å, en esta región se ven grandes fluctuaciones, pero el promedio de la diferencia en esta región también es cero. Los dos picos representan las interfaces líquido-vapor y son los que contribuirán principalmente a la integral (2.48) y por lo tanto a la tensión superficial.

En la figura 2.9 aparece la integral de la diferencia entre las presiones normal y tangencial de acuerdo a la ecuación (2.48), para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K. Las fases líquida y vapor no deben contribuir a la integral (2.48) y por lo tanto a la tensión superficial. La fase vapor se encuentra entre 0 y 60 Å, y 175 y 220 Å, y no contribuye a la integral (2.48). La fase líquida representada por la región mas o menos plana entre 90 y 140 Å tampoco contribuye a la integral. Las únicas contribuciones significativas a la integral son en las regiones de interface líquido-vapor. El valor de la tensión superficial será la mitad del valor obtenido en esta gráfica, debido a que existen dos interfaces en el sistema que simulamos.

2.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

Además de las propiedades termodinámicas de sistemas en equilibrio líquido-vapor, estamos interesados en las propiedades de transporte en fase líquida. En particular los coeficientes de autodifusión y viscosidad.

2.5.1 COEFICIENTE DE AUTODIFUSIÓN.

La difusión es el proceso por el cual un perfil inicial de concentraciones no uniforme, después de cierto tiempo se convierte en uniforme en la ausencia de flujo (sin agitación). La difusión es causada por el movimiento molecular en el fluido.

A continuación desarrollamos la demostración propuesta por Allen y Tildesley [2.2] de la ecuación que permite calcular el coeficiente de autodifusión en términos de las velocidades de las moléculas del sistema.

La ley macroscópica que describe la difusión es conocida como la ley de Fick [2.15], la cual establece que el flujo, $j(r,t)$, de la especie difundida es proporcional al gradiente negativo de la concentración de esa especie, $c(r,t)$:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla c(\mathbf{r}, t) \quad (2.52)$$

donde D es la constante de proporcionalidad, y se define como el coeficiente de difusión. El proceso de difusión de moléculas de una especie en moléculas de la misma especie se llama autodifusión, al cual le corresponde un coeficiente de autodifusión. De acuerdo al principio de conservación de la materia :

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.53)$$

combinando (2.52) y (2.53) :

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D\nabla^2 c(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.54)$$

si pensamos en la concentración en términos de probabilidad, $G(\mathbf{r}, t)$, entonces podemos decir que $G(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ es la probabilidad de una partícula se encuentre dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$, en el punto \mathbf{r} al tiempo t . Solo consideraremos el caso de autodifusión isotrópica, es decir $G(\mathbf{r}, t) = G(r, t)$. Así la ecuación (2.54) queda como :

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D\nabla^2 G(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.55)$$

con la condición inicial :

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

La transformada de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$ es :

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) \quad (2.57)$$

tomando la transformada de Fourier en ambos términos de (2.55) :

$$\frac{\partial F_s(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -k^2 D F_s(\mathbf{k}, t) \quad (2.58)$$

resolviendo esta ecuación tenemos :

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp(-k^2 D t) \quad (2.59)$$

tomando la segunda derivada de F_s con respecto a k , y evaluando en $k=0$, resulta :

$$\left(\frac{\partial^2 F_s(\mathbf{k}, t)}{\partial k^2} \right) \Big|_{k=0} = -2Dt \quad (2.60)$$

haciendo lo mismo sobre la ecuación (2.57) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F_s(\mathbf{k}, t)}{\partial k^2} \right)_{\mathbf{k}=0} &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty dt \ 4\pi r^4 G(\mathbf{r}, t) \\ &= -\frac{1}{3} \langle r^2(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

igualando (2.60) y (2.61) :

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (2.61)$$

tomando el origen de las trayectorias en el punto \mathbf{r}_0 en lugar de tomar el origen de coordenadas :

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 6Dt \quad (2.61)$$

la expresión anterior relaciona el coeficiente de autodifusión con el promedio del desplazamiento cuadrático medio de las partículas, pero el desplazamiento de la partícula de su valor al tiempo $t=0$ es :

$$|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0| = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t') \quad (2.62)$$

y el desplazamiento cuadrático medio está dado por :

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle \quad (2.63)$$

dado que el promedio que estamos integrando es simétrico en t' y t'' , y la integración es sobre el espacio t' - t'' , entonces es lo mismo si integramos sobre una mitad diagonal del espacio t' - t'' y duplicamos ese resultado :

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle \quad (2.64)$$

debido a que estas correlaciones se realizan en sistemas en equilibrio, entonces podemos definir el tiempo inicial en t' :

$$\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle = \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(t'' - t') \rangle = \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (2.65)$$

realizamos el cambio de variable $\tau = t'' - t'$, de esta forma en la integral interior $dt' = -d\tau$, el limite inferior es $\tau = t''$, y el superior es $\tau = 0$. Intercambiando los limites de la integral interior nos da :

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (2.66)$$

cambiando el orden de integración tenemos :

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 2 \int_0^t d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \int_{\tau}^t dt'' = 2t \int_0^t d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \quad (2.67)$$

tomando el límite cuando t tiende a infinito de la ecuación (2.67), entonces tenemos :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 2t \int_0^t d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (2.68)$$

sustituyendo (2.68) en la ecuación (2.61) queda :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (2.69)$$

la expresión anterior es otra forma de calcular el coeficiente de autodifusión durante la simulación [2.16]. La función $\langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ es llamada la función de autocorrelación de velocidades (FACV), cuantifica la correlación entre las velocidades de una partícula a los tiempos cero y τ . Si la FACV se divide por $\langle |\mathbf{v}(0)|^2 \rangle$, queda normalizada y se llamara función de autocorrelación de velocidades normalizada (FACVN). Este tipo de relaciones entre una función de autocorrelación en el tiempo y una propiedad de transporte son llamadas relaciones de Green-Kubo. Las funciones de autocorrelación son una herramienta importante ya que describen la dinámica de líquidos y permiten ver el comportamiento microscópico de los fluidos. Las funciones de autocorrelación se pueden referir a una sola partícula o a un conjunto de partículas. La integral de una función de autocorrelación produce la correspondiente propiedad de transporte. La función de autocorrelación $C(t)$ puede ser escrita de la siguiente forma :

$$C(t) = \int_0^{\infty} d\tau \langle A(\tau) \cdot A(0) \rangle \quad (2.70)$$

donde $A(\tau)$ es la propiedad a correlacionar.

Figura 2.10 Función de autocorrelación de velocidades normalizada para el nitrógeno líquido a 0.8932 g/cm³ y 106.70 K

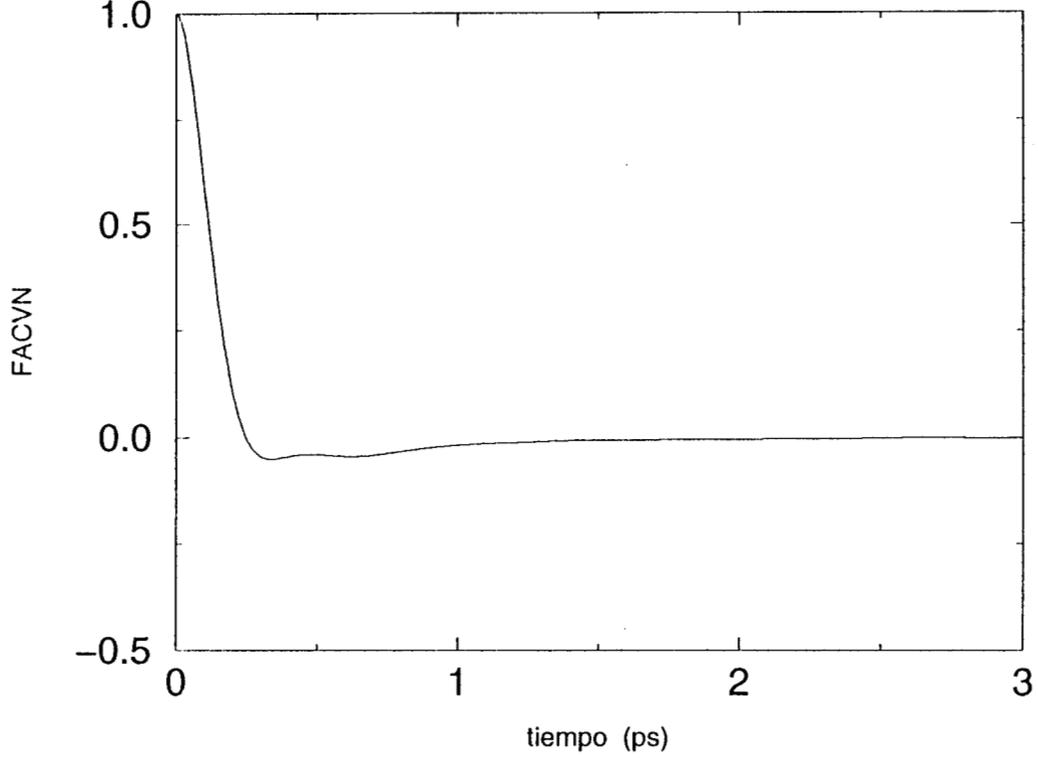
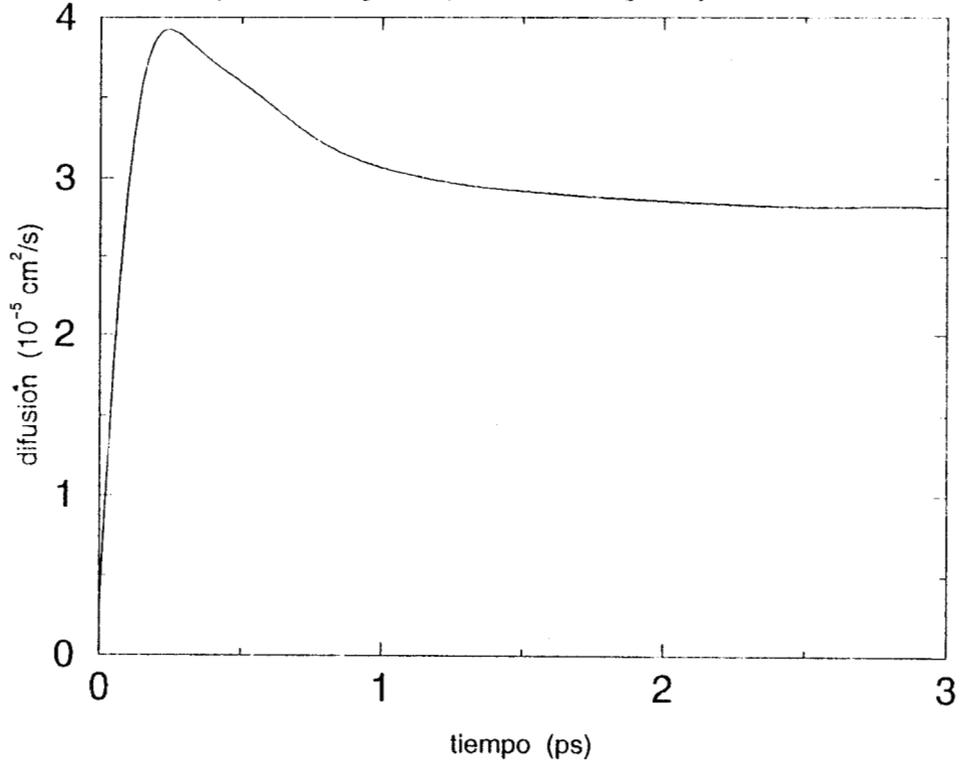


Figura 2.11 Coeficiente de autodifusión en función del tiempo para el nitrógeno líquido a 0.8932 g/cm³ y 106.70 K



Para ilustrar como se calculan el coeficiente de autodifusión, en la figura 2.10 se muestra la función de autocorrelación de velocidades normalizada para nitrógeno líquido a una densidad de 0.8932 g/cm³ y una temperatura de 106.70 K. Al tiempo cero las velocidades están completamente correlacionadas, y la función de autocorrelación normalizada alcanza el valor máximo de uno. Después de un tiempo de 1.5 ps las velocidades no están correlacionadas y la función de autocorrelación normalizada toma valores cercanos a cero. En un intervalo de tiempo de 1.5 ps las velocidades de las partículas pierden completamente la correlación entre ellas.

En la figura 2.11 se muestra el perfil de la integral (2.69) que es el coeficiente de autodifusión en función del tiempo de correlación. La principal contribución a este coeficiente es entre 0 y 1.5 ps, tiempo en el cual las partículas pierden su correlación. Después de 2.5 ps ya no hay contribución al coeficiente de autodifusión.

2.5.2 COEFICIENTE DE VISCOSIDAD.

El coeficiente de viscosidad mide la resistencia de un fluido a un esfuerzo cortante. Se calcula por medio de los elementos no diagonales del tensor de presión, ecuación (2.26). Los coeficientes de viscosidad para cada uno de los componentes no diagonales del tensor de presión, $\eta_{\alpha\beta}$, se define en términos de la ecuación de Green - Kubo [2.17] como :

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} d\tau \langle P_{\alpha\beta}(\tau) P_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (2.71)$$

donde V es el volumen del sistema.

La función $\langle P_{\alpha\beta}(\tau) P_{\alpha\beta}(0) \rangle$ se conoce como la función de autocorrelación de los elementos no diagonales del tensor de presión (FACTP), cuando es dividida por $\langle P_{\alpha\beta}(0) \rangle$ es una función normalizada (FACTPN).

El coeficiente se calcula como un promedio de los seis coeficientes :

$$\eta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 (\eta_{\alpha\beta})_i \quad (2.72)$$

la expresión anterior es utilizada para calcular el coeficiente de viscosidad en la simulación.

Figura 2.12 Función de autocorrelación de los elementos no diagonales del tensor de presión para nitrógeno líquido a 0.6406 g/cm^3 y 120.00 K .

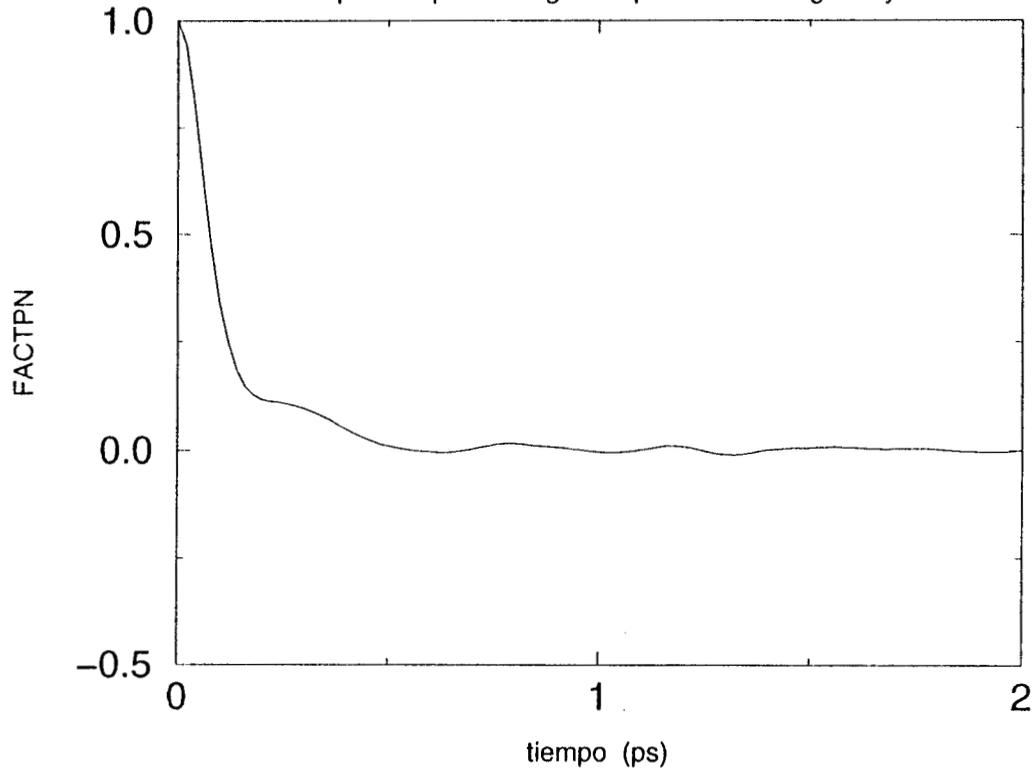
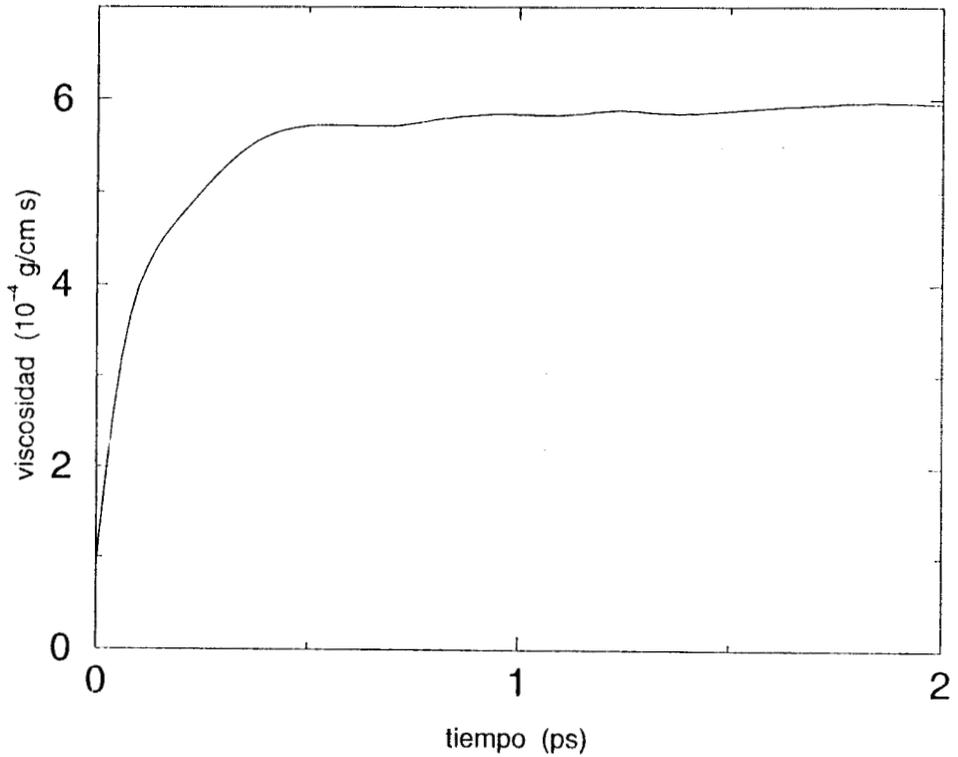


Figura 2.13 Coeficiente de viscosidad en función del tiempo para el nitrógeno líquido a 0.6406 g/cm^3 y 120.00 K .



En la figura 2.12 aparece el promedio de las funciones de autocorrelación de los elementos no diagonales del tensor de presión normalizados (FACTPN), para nitrógeno líquido a una densidad de 0.6406 g/cm^3 , y una temperatura de 120.0 K . A un tiempo cero los elementos no diagonales del tensor de presión están muy correlacionados, mientras que después de 1.5 ps su correlación normalizada es prácticamente cero. Los elementos no diagonales del tensor de presión pierden completamente su correlación en un tiempo de 1.5 ps .

En la figura 2.13 aparece la sumatoria (2.72) en función del tiempo de correlación, la cual representa el coeficiente de viscosidad. La principal contribución a este coeficiente es entre 0 y 1.5 ps , después de este tiempo no hay contribuciones significativas.

2.4 BIBLIOGRAFÍA.

- [2.1] McQuarrie D.A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, NY., 1976.
- [2.2] Allen M.P., y Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [2.3] Haile J.M., *Molecular Dynamics Simulation : Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [2.4] Rapaport D.C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 1995.
- [2.5] Cui S.T., Cummings P.T., y Cochran H.D., *The Calculation of the Viscosity from the Autocorrelation Function Using Molecular and Atomic Stress Tensors*, *Molec. Phys.*, 1996, Vol. 88, pag. 1657.
- [2.6] Allen M.P., *Atomic and Molecular Representations of Molecular Hydrodynamic Variables*, *Molec. Phys.*, 1984, Vol. 52, pag. 705.
- [2.7] Alexandre J., y Tildesley D.J., *Molecular Dynamics Simulation of the Orthobaric Densities and Surface Tension of Water*, *J. Chem. Phys.*, 1995, Vol. 102, pag. 4574.
- [2.8] Meyer M., Mareschal M., y Hayoun M., *Computer Modeling of a Liquid-Liquid Interface*, *J. Chem. Phys.*, 1988, Vol. 89, pag. 1067.
- [2.9] Alexandre J., Tildesley D.J., y Chapela G.A., *Fluid Phase Equilibria usin Molecular Dynamics : Surface Tension of chlorine and hexane*, *Molec. Phys.*, 1995, Vol. 85, pag. 651.
- [2.10] Levine I.N., *Fisicoquímica*, McGraw Hill, 3a. Ed.
- [2.11] Smith J.M., y Van Ness H.C., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, McGraw Hill, México, 1989.
- [2.12] Redlich O., y Kwong J.N., *Chem. Rev.*, 1949, Vol. 44, pag. 233.
- [2.13] Peng D., Robinson D.B., *A New Two-Constant Equation of State*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, Vol. 15, pag. 59.
- [2.14] Irving J.H., y Kirkwood J.G., *J. Chem. Phys.*, 1950, Vol. 18, pag. 817.
- [2.15] Cussler E.L., *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, 1984.
- [2.16] Zhou Y., y Miller G.H., *Green-Kubo Formulae for Mutual Diffusion Coefficients in Multicomponent Systems*, *J. Phys. Chem.*, 1995, Vol. 100, pag. 5516.
- [2.17] Dysthe D.K., Fuchs A.H., Rousseau B., y Durandeu M., *Fluid Transport Properties by Equilibrium Molecular Dynamics. II Multicomponent Systems*, *J. Chem. Phys.*, 1999, Vol. 110, pag. 4060.

CAPITULO 3.

POTENCIALES DE INTERACCIÓN

Las interacciones moleculares nos permiten calcular las propiedades y determinar la estructura de gases, líquidos y sólidos. En sistemas atómicos, generalmente se asume que las interacciones se pueden dividir en términos dependientes de las coordenadas de átomos individuales, pares, tercias, etc. [3.1] :

$$U = \sum_i U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.1)$$

el primer término de la ecuación (3.1) representa el efecto de un campo externo sobre el sistema. El segundo término, el potencial entre pares es el más importante, entre otras cosas depende de la magnitud de la separación entre los dos átomos, y de las cargas de los átomos. Este potencial normalmente tiene una cola atractiva debida a la correlación entre las nubes de electrones que rodean los átomos (Fuerzas de London o van der Waals), existe un pozo negativo responsable de la cohesión en fases condensadas, y a distancias cortas hay una parte muy repulsiva debida al traslape no enlazante de las nubes de electrones que rodean los átomos. El tercer término que involucra la interacción entre grupos de tres átomos puede ser importante a densidades de la magnitud de los líquidos. Los siguientes términos de la ecuación (3.1) son despreciables en comparación con los anteriores [3.1]. Durante una simulación se puede usar un potencial efectivo por pares de partículas que incluya los efectos de la interacción entre grupos de 3 átomos o más. En los sistemas estudiados en este trabajo sólo usamos el segundo término de la ecuación (3.1).

En sistemas moleculares se pueden seguir utilizando los potenciales atómicos descritos anteriormente para la interacción entre átomos de diferentes moléculas (Interacciones Intermoleculares). Las interacciones intermoleculares no describen las interacciones entre los átomos de cada molécula (Interacciones Intramoleculares). Las interacciones intramoleculares son debidas a vibraciones internas de la molécula (vibración de la distancia y ángulo de enlace), así como aquellas debidas a los ángulos diedros de la molécula.

La interacción entre el núcleo y la nube de electrones de un par de moléculas i y j es una función muy complicada de las posiciones de la moléculas \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , y de sus orientaciones. Una manera de modelar una molécula es describiéndola a través de la posición y el tamaño de los átomos que la constituyen. Cuando tratamos moléculas medianas y grandes se hace una mayor aproximación y las moléculas se describen a través de la posición y el tamaño de grupos de átomos que constituyen la molécula (Modelo de Pseudo Átomo). La aproximación átomo-átomo para dos moléculas triatómicas es descrita en la figura 3.1.

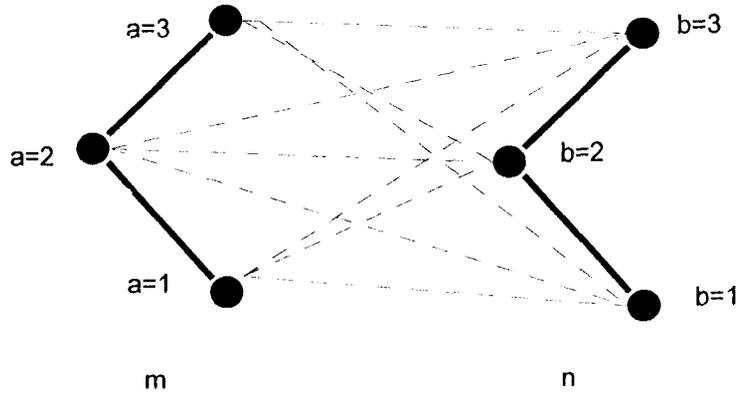


Figura 3.1 Interacciones del modelo átomo-átomo para moléculas triatómicas.

La interacción intermolecular total es una suma de la contribución de los diferentes pares de átomos a en la molécula m con los átomos b en la molécula n. También debemos agregar interacciones entre átomos dentro de la molécula separados mas de 3 enlaces, estas interacciones conocidas como 1-5 se tratan con la misma función de potencial que las interacciones intermoleculares.

Los sitios usualmente están centrados en las posiciones de los núcleos en una molécula real, de acuerdo con la geometría de equilibrio.

En sistemas moleculares la energía potencial total será [3.1] :

$$E_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = U_{\text{INTRA}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) + U_{\text{INTER}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.2)$$

donde N es el numero de sitios que constituyen el sistema, U_{INTRA} es la energía intramolecular y U_{INTER} es la energía intermolecular. Para sistemas con moléculas no polares las energías potenciales quedan como :

$$U_{\text{INTRA}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{D=1}^{ND} U_D(r_{ij}) + \sum_{A=1}^{NA} U_A(\theta_{ijk}) + \sum_{AD=1}^{NAD} U_{AD}(\phi_{ijkl}) + \sum_{I15=1}^{N15} U_{I15}(r_{ij}) \quad (3.3)$$

$$U_{\text{INTER}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{LJ=1}^{NLJ} U_{LJ}(r_{ij}) \quad (3.4)$$

donde U_D es la energía potencial debida a la vibración de la distancia de enlace, U_A es la energía potencial debida a la vibración del ángulo de enlace, U_{AD} es la energía potencial debida a la rotación del ángulo diedro, U_{I15} es la energía potencial debida a la interacción entre sitios dentro de la molécula alejados mas de tres enlaces. U_{ij} es la energía potencial debida a la interacción entre pares de sitios de distintas moléculas. ND, NA, NAD, N15, y NLJ son el

número de enlaces, número de ángulos de valencia, número de ángulos diedros, número de pares de interacción 1-5 dentro de la molécula, y número de pares de interacción entre sitios de diferentes moléculas, respectivamente. r_{ij} es la distancia entre los sitios i y j , θ_{jk} es el ángulo de valencia entre los sitios i , j , y k , y ϕ_{ijkl} es el ángulo diedro entre los sitios i , j , k , y l .

3.1 POTENCIALES INTERMOLECULARES

Cuando dos moléculas no polares interactúan existe un gran intervalo de separación intermolecular en el cual las moléculas se atraen. En algún momento los electrones en una molécula se encuentran en una configuración tal que resulta en un momento dipolar instantáneo. Este momento dipolar instantáneo induce un momento dipolar en la otra molécula, los momentos dipolares instantáneos e inducido interactúan provocando la atracción entre las moléculas.

3.1.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

Para el estudio de moléculas no polares un potencial molecular comúnmente usado es la función de energía potencial de Lennard-Jones [3.2] :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

los parámetros σ_{ij} y ε_{ij} (los cuales tienen dimensiones de longitud y energía respectivamente) son constantes características de los sitios o átomos de cada molécula. A separaciones grandes ($r_{ij} \gg \sigma_{ij}$) el término elevado a la sexta potencia es el dominante y las moléculas se atraen con una fuerza proporcional al inverso de la separación entre los sitios elevado a la séptima potencia. A pequeñas separaciones ($r_{ij} \ll \sigma_{ij}$) el término repulsivo elevado a la potencia 12 es el dominante y los sitios se repelen con una fuerza proporcional al inverso de la separación entre los sitios elevado a la potencia 13. El parámetro σ_{ij} nos da una idea del tamaño del grupo que interacciona, mientras que el parámetro ε_{ij} es la máxima energía de atracción de dos partículas, lo cual ocurre a una separación de $r_{ij} = 2^{1/6}\sigma_{ij}$.

Para las interacciones entre sitios de diferente naturaleza se utilizan las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot [3.3, 3.4] :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (3.7)$$

Para las interacciones debidas al potencial de Lennard-Jones, las fuerzas sobre el átomo i en la dirección α quedan como :

$$F_{\alpha}^i = -\frac{\partial U_{LJ}(r_{ij})}{\partial \alpha_{ij}} = -\frac{\partial U_{LJ}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial U_{LJ}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{24\varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} = \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

sustituyendo (3.9) y (3.10) en la ecuación (3.8) :

$$F_{\alpha}^i = \frac{24\varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

la ecuación (3.11) es utilizada para calcular la fuerza sobre la partícula i en la dirección α , debida a las interacciones intermoleculares del tipo Lennard-Jones durante la simulación.

3.1.2 INTERACCIONES 1-5.

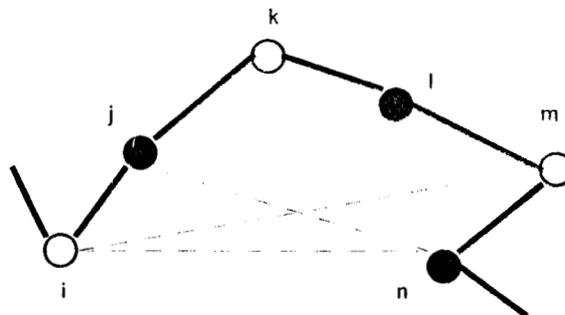


Figura 3.2 Interacciones 1-5 para sitios alejados mas de 3 enlaces dentro de una molécula.

Para hidrocarburos lineales medianos y en general para átomos en moléculas separados por mas de tres enlaces, existen interacciones intramoleculares que se tratan con el mismo potencial que las interacciones intermoleculares de corto alcance (Lennard-Jones).

$$U_{15}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.12)$$

3.1.3 POTENCIALES TRUNCADOS.

Considerando que utilizamos un radio de corte (r_c) durante la simulación, entonces la fuerza total sobre la partícula i (F^i) será :

$$F^i = \begin{cases} \frac{24\varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left(2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right), & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.13)$$

integrando (3.13) queda :

$$U_{ETA}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c), & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.14)$$

lo cual corresponde a un potencial esféricamente truncado y ajustado (ETA) a un valor de cero en el radio de corte [3.5].

En DM comúnmente se usa la ecuación (3.13) durante la simulación para calcular las fuerzas sobre las partículas y obtener sus trayectorias, pero la función utilizada para calcular las fuerzas corresponde a un potencial, el cual corresponde al dado por la ecuación (3.14) (el ETA). Si se quiere utilizar un potencial esféricamente truncado (ET) (3.15), entonces se tienen que utilizar las fuerzas dadas por (3.16):

$$U_{ET}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}), & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.15)$$

$$F^i = \begin{cases} \frac{24\varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left(2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) - U_{LJ}(r_c) \delta(r_{ij} - r_c), & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.16)$$

donde $\delta(r_{ij}-r_c)$ es la función delta. Una representación aproximada de esta función es la siguiente :

$$\delta(r_{ij} - r_c) = \frac{\theta(r_{ij} - r_c) - \theta(r_{ij} - r_c - \Delta r)}{\Delta r}, \text{ cuando } \Delta r \rightarrow 0 \quad (3.17)$$

donde Δr es un parámetro fijo. $\theta(x)$ es la función escalón unitario, toma valor de cero para valores de x negativos, y toma valor de 1 para valores de x positivos o cero.

Los potenciales definidos por las ecuaciones (3.14) y (3.15) producen diferentes diagramas de fase, las diferencias entre estos dos potenciales disminuyen a medida que se incrementa el radio de corte. A radios de corte grandes, ambos potenciales se aproximan al potencial completo.

3.2 POTENCIALES INTRAMOLECULARES

Los potenciales intramoleculares se refieren a las interacciones entre los átomos de una misma molécula. Contienen las interacciones debidas a la vibración de los enlaces, de los ángulos de enlace, también incluye la rotación de los ángulos diedros.

3.2.1 DISTANCIAS DE ENLACE.

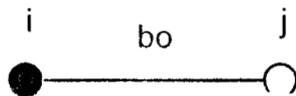


Figura 3.3 Modelo para la vibración del enlace.

La distancia entre el par de átomos (i,j) (figura 3.3) directamente enlazados, usualmente se mantiene rígida o restringida por un potencial armónico ($U_D(r_{ij})$) :

$$U_D(r_{ij}) = \frac{k_D}{2} (r_{ij} - b_0)^2 \quad (3.18)$$

donde k_D es la constante de fuerza de estiramiento y b_0 es la longitud de enlace de equilibrio, dichas constantes pueden ser obtenidas de datos espectroscópicos o de cálculos de química cuántica.

La fuerza en la dirección α para la partícula i (F_α^i) debido a esta restricción queda como

:

$$F_\alpha^i = - \frac{\partial U_D(r_{ij})}{\partial \alpha_{ij}} = -k_D (r_{ij} - b_0) \frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} = \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.20)$$

sustituyendo (3.20) en (3.19) :

$$F_\alpha^i = -k_D (r_{ij} - b_0) \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.21)$$

la expresión anterior es utilizada para calcular la fuerza debida a la vibración de la distancia de enlace entre los átomos i y j en una molécula durante la simulación. Este tipo de vibraciones se llevan a cabo en tiempos muy pequeños (alrededor de 10^{-16} segundos), la contribución de este potencial a la fuerza total sobre cada partícula del sistema es muy pequeña, y por lo tanto podemos simular las moléculas con distancias de enlace fijas.

3.2.2 DISTANCIAS DE ENLACE FIJAS.

Las distancias de enlace pueden permanecer fijas durante la simulación, esto se logra al agregar fuerzas sobre los átomos de tal forma que estos regresen a la distancia de enlace en equilibrio, uno de los procedimientos para realizar esto es mediante el algoritmo SHAKE [3.6]. Al mantener fijas las distancias de enlace, eliminamos las contribuciones a las fuerzas debidas a las vibraciones de las distancias de enlace, estas vibraciones se producen en intervalos de tiempo muy cortos (alrededor de una décima de femtosegundo), por lo tanto al mantener fijas las distancias de enlace podemos realizar las simulaciones con intervalos de tiempo mucho mayores (femtosegundos).

A la ecuación (2.1) le agregamos las fuerzas restauradoras de la distancia $G_i(t)$:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t) \quad (3.22)$$

donde las fuerzas estarán definidas como :

$$\mathbf{G}_i(t) = -\lambda_k(t) \nabla_i \sigma_k(t) \quad (3.23)$$

$\lambda_k(t)$ es un multiplicador indeterminado asociado con la restricción al estiramiento de la distancia de enlace $\sigma_k(t)$. La restricción está definida por :

$$\sigma_k(t) = |\mathbf{r}_k(t)|^2 - b_0^2 = 0 = \mathbf{r}_k(t) \cdot \mathbf{r}_k(t) - b_0^2 \quad (3.24)$$

donde $r_k(t)$ es la distancia entre dos átomos de una molécula al tiempo t y b_0 es su distancia en equilibrio. Debido a que la distancia permanece fija :

$$|\mathbf{r}_k(t + \Delta t)|^2 = |\mathbf{r}_k(t)|^2 = b_0^2 \quad (3.25)$$

sustituyendo (3.24) en la ecuación (3.23) nos da :

$$\mathbf{G}_i(t) = -2\lambda_k(t) \mathbf{r}_k(t) \quad (3.26)$$

aplicando el algoritmo de Verlet a la partícula i sin restringir la distancia de enlace a un valor dado :

$$\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (3.27)$$

pero las verdaderas posiciones están dadas por :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (3.28)$$

así para i y j queda :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) - \frac{2\lambda_k(t) \mathbf{r}_k(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (3.29)$$

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_j(t + \Delta t) + \frac{2\lambda_k(t) \mathbf{r}_k(t)}{m_j} \Delta t^2 \quad (3.30)$$

y para la distancia entre esas dos partículas :

$$\mathbf{r}_k(t + \Delta t) = \mathbf{r}_k'(t + \Delta t) - 2\Delta t^2 \lambda_k(t) \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k(t) \quad (3.31)$$

usando (3.24) y (3.25) :

$$\begin{aligned} & |\mathbf{r}_k'(t + \Delta t)|^2 + 4\Delta t^4 \lambda_k^2(t) \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^2 |\mathbf{r}_k(t)|^2 - 4\Delta t^2 \lambda_k(t) \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k(t) \cdot \mathbf{r}_k'(t + \Delta t) \\ & - b\omega^2 = 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

esta es una ecuación cuadrática en λ_k , para resolver (3.32) ignoramos el termino de λ_k^2 , resolviendo para λ_k :

$$\lambda_k(t) = - \frac{b\omega^2 - |\mathbf{r}_k'(t + \Delta t)|^2}{4\Delta t^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k'(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \quad (3.33)$$

sustituyendo (3.33) en (3.29) y (3.30) encontramos las posiciones restauradas de i y j :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i'(t + \Delta t) + \frac{1}{m_i} \left(\frac{b\omega^2 - |\mathbf{r}_k'(t + \Delta t)|^2}{4 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k'(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \right) \mathbf{r}_k(t) \quad (3.34)$$

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j'(t + \Delta t) - \frac{1}{m_j} \left(\frac{b\omega^2 - |\mathbf{r}_k'(t + \Delta t)|^2}{4 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k'(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \right) \mathbf{r}_k(t) \quad (3.35)$$

sustituyendo (3.33) en (3.26) obtenemos las fuerzas restauradoras sobre las partículas i y j :

$$\mathbf{G}_i(t) = 2 \frac{b\omega^2 - |\mathbf{r}_k'(t + \Delta t)|^2}{4\Delta t^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k'(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \mathbf{r}_k(t) \quad (3.36)$$

$$\mathbf{G}_j(t) = -2 \frac{b\omega^2 - |\mathbf{r}'_k(t + \Delta t)|^2}{4\Delta t^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}'_k(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \mathbf{r}_k(t) \quad (3.37)$$

3.2.3 ÁNGULOS DE ENLACE.

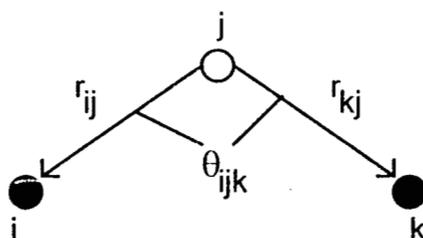


Figura 3.4 Modelo para la vibración del ángulo de valencia.

Los ángulos entre enlaces covalentes (figura 3.4) tienen un valor bien definido, impuesto por la geometría de la molécula. Para muchas moléculas estables, las fluctuaciones de los ángulos de enlace son pequeñas y aproximadamente armónicas. Los potenciales de enlace pueden escribirse como una función cuadrática del ángulo, θ_{ijk} , entre el vector de enlace r_{ij} de un átomo i con el átomo j , y el vector r_{kj} de un átomo k enlazado con el mismo átomo j .

$$U_A(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (3.38)$$

donde θ_0 es el ángulo de enlace de equilibrio y k_θ es la constante de fuerza, ambas constantes pueden ser determinadas de datos espectroscópicos o con cálculos de química cuántica.

La fuerza en la dirección α para la partícula i (F_α^i) debido a esta restricción queda como [3.7]:

$$F_\alpha^i = - \frac{\partial U_A(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} = - \frac{\partial U_A(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \alpha_i} \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial U_A(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \quad (3.40)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} \right) = \left(\frac{x_{ij}x_{kj} + y_{ij}y_{kj} + z_{ij}z_{kj}}{\sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2} \sqrt{x_{kj}^2 + y_{kj}^2 + z_{kj}^2}} \right) \quad (3.41)$$

derivando implícitamente (3.41) :

$$\frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \alpha_i} = - \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \frac{\partial \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} \right)}{\partial \alpha_i} \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} \right)}{\partial \alpha_i} = \frac{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}| \alpha_{kj} - (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}) |\mathbf{r}_{kj}| |\mathbf{r}_{ij}|^{-1} \alpha_{ij}}{(|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|)^2} = \frac{\alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \quad (3.43)$$

sustituyendo (3.40), (3.42) y (3.43) en la ecuación (3.39) queda :

$$F_\alpha^i = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \left(\frac{\alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \right) \quad (3.44)$$

un análisis similar para la partícula k queda :

$$F_\alpha^k = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \left(\frac{\alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{kj}|^2} \right) \quad (3.45)$$

mientras que para la partícula j tenemos :

$$F_{\alpha}^j = -k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_0) \frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \left(\frac{\alpha_{ij} + \alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}||\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk})\alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} - \frac{\cos(\theta_{ijk})\alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{kj}|^2} \right) \quad (3.46)$$

las expresiones (3.44, 3.45 y 3.46) son utilizadas para calcular las fuerzas debido a la vibración de los ángulos de enlace en una molécula durante la simulación.

3.2.4 ÁNGULOS DE TORSIÓN.

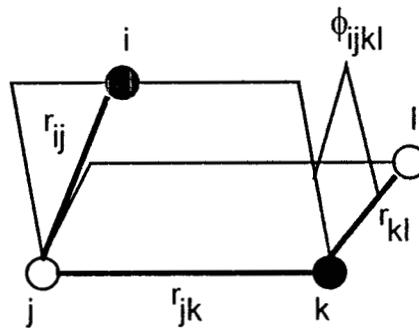


Figura 3.5 Modelo para la rotación del ángulo diedro.

Además de la vibración de las distancias y de los ángulos de enlace, las cadenas de alcanos así como los polímeros pueden mostrar un tercer tipo de grado de libertad conformacional, llamado torsión. En la figura 3.5 se define el ángulo de torsión para una molécula de alcano como el ángulo diedro (ϕ_{ijkl}) entre un par de planos que contienen a los dos ángulos de enlace con un enlace común. La forma más simple para este tipo de potencial (U_{AD}) es una función periódica en el ángulo diedro asociado a los cuatro átomos involucrados (i,j,k,l). En este trabajo utilizamos el potencial definido por Rickaert y Bellemans [3.8] para hidrocarburos lineales :

$$U_{AD}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 c_n \cos^n(\phi_{ijkl}) \quad (3.47)$$

las constantes c_n pueden ser obtenidas ajustando (3.47) a barreras de rotación obtenidas por cálculos de química cuántica. Ryckaert y Bellemans ajustaron los coeficiente c_n para reproducir las conformaciones de los alcanos.

La fuerza sobre la partícula i (F^i) debido a la torsión queda como [3.7] :

$$\mathbf{F}^i = -\nabla U_{AD}(\phi_{ijkl}) = -\nabla_{\phi_{ijkl}} U_{AD}(\phi_{ijkl}) \nabla_i(\phi_{ijkl}) \quad (3.48)$$

$$\nabla_{\phi_{ijkl}} U_{AD}(\phi_{ijkl}) = -\sum_{n=1}^5 n c_n \cos^{n-1}(\phi_{ijkl}) \text{sen}(\phi_{ijkl}) \quad (3.49)$$

$$\cos(\phi_{ijkl}) = \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}|} = \frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a| |\mathbf{r}_b|} \quad (3.50)$$

donde $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}$ y $\mathbf{r}_b = \mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}$. Derivando (3.50) :

$$\nabla_i(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\text{sen}(\phi_{ijkl})} \nabla_i \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a| |\mathbf{r}_b|} \right) \quad (3.51)$$

$$\nabla_i(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\text{sen}(\phi_{ijkl})} \nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) \nabla_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \nabla_i \mathbf{r}_{ij} \quad (3.52)$$

$$\nabla_i \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{I} \quad (3.53)$$

donde \mathbf{I} es el tensor unitario.

$$\nabla_a \cos \phi \nabla(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} & \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} & \frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & z_{jk} & -y_{jk} \\ -z_{jk} & 0 & x_{jk} \\ y_{jk} & -x_{jk} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

la ecuación (3.54) puede escribirse como :

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} y_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} z_{jk}, \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} z_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} x_{jk}, \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} x_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} y_{jk} \right] \\ & = \mathbf{r}_{jk} \times \nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) \end{aligned} \quad (3.55)$$

comparando con (3.43) vemos que :

$$\nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) = \frac{\mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a| |\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_a \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_a|^2} \quad (3.56)$$

así la fuerza sobre la partícula i debida a la rotación del ángulo diedro queda como :

$$\mathbf{F}^i = - \left(\mathbf{r}_{jk} \times \frac{\mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_a \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_a|^2} \right) \sum_{n=1}^5 n c_n \cos^{n-1}(\phi_{ijkl}) \quad (3.57)$$

para las partículas j,k y l :

$$\mathbf{F}^l = - \left(\mathbf{r}_{jk} \times \frac{\mathbf{r}_a}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_b \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_b|^2} \right) \sum_{n=1}^5 n c_n \cos^{n-1}(\phi_{ijkl}) \quad (3.58)$$

$$\mathbf{F}^j = \left\{ \left(\mathbf{r}_{jk} \times \left(\frac{\mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_a \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_a|^2} \right) \right) + \left(\left(\frac{\mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_a \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_a|^2} \right) \times \mathbf{r}_{ij} \right) + \left(\left(\frac{\mathbf{r}_a}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_b \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_b|^2} \right) \times \mathbf{r}_{kl} \right) \right\} \sum_{n=1}^5 n c_n \cos^{n-1}(\phi_{ijkl}) \quad (3.59)$$

$$\mathbf{F}^k = \left\{ \left(\mathbf{r}_{jk} \times \left(\frac{\mathbf{r}_a}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_b \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_b|^2} \right) \right) - \left(\left(\frac{\mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_a \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_a|^2} \right) \times \mathbf{r}_{ij} \right) - \left(\left(\frac{\mathbf{r}_a}{|\mathbf{r}_a||\mathbf{r}_b|} - \frac{\mathbf{r}_b \cos(\phi_{ijkl})}{|\mathbf{r}_b|^2} \right) \times \mathbf{r}_{kl} \right) \right\} \sum_{n=1}^5 n c_n \cos^{n-1}(\phi_{ijkl}) \quad (3.60)$$

3.3 PARÁMETROS DE LOS POTENCIALES PARA NITRÓGENO Y ALCANOS.

El nitrógeno se simuló como dos átomos de nitrógeno unidos a una distancia de 1.0897 angstroms, como se representa en la figura 3.6.

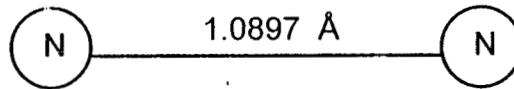
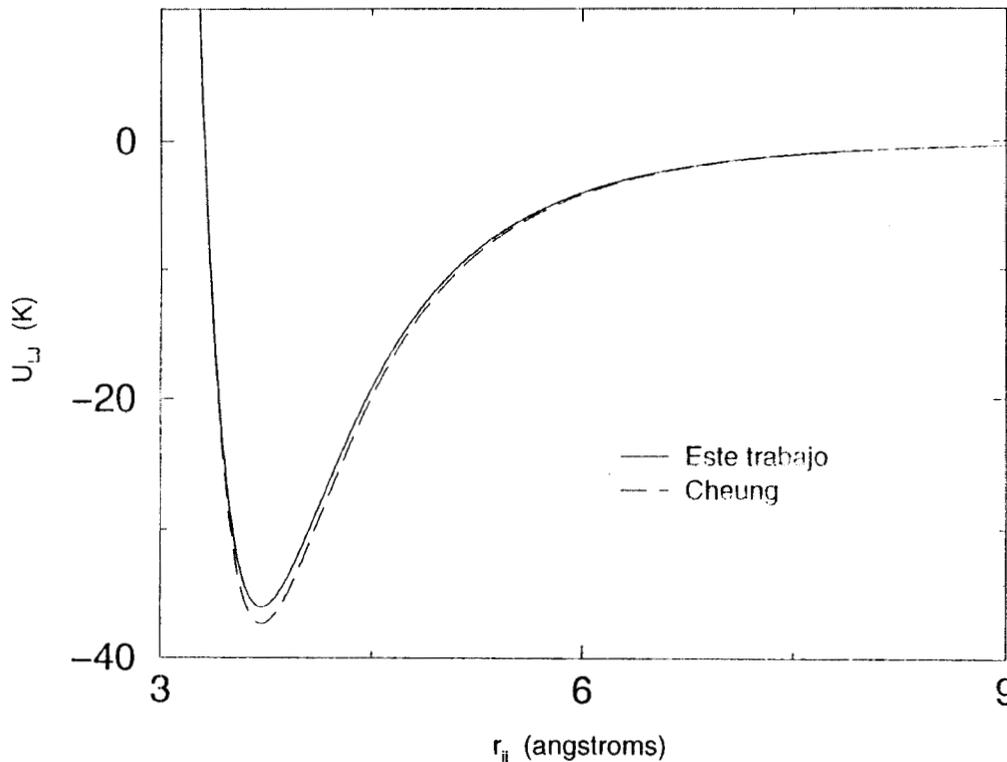


Figura 3.6 Modelo de Nitrógeno.

Para nitrógeno Cheung et al [3.9] reportaron valores del potencial de Lennard-Jones en fase líquida ($\sigma = 3.31 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 37.30 \text{ K}$). Estos valores fueron ajustados para reproducir las propiedades termodinámicas y dinámicas en fase líquida. En este trabajo tomamos los valores de Cheung y los optimizamos para reproducir las densidades de coexistencia líquido-vapor, tensión superficial, y presión de vapor en la región de líquido-vapor ($\sigma = 3.31 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 36.00 \text{ K}$). En la figura 3.7 aparece la función del potencial de Lennard-Jones en función de la separación intermolecular para los dos conjuntos de parámetros.

Figura 3.7 Energía potencial de Lennard-Jones para interacciones N-N



Los alcanos se simularon utilizando el modelo de pseudo átomo. El metano se modelo como una sola esfera; el etano como dos esferas que representan grupos CH₃ unidos a una distancia de 1.54 Å; el propano por una esfera que representa el grupo CH₂ y dos esferas que representan grupos CH₃ en los extremos, unidas a una distancia de 1.54 Å; alcanos mayores siguen la misma representación del propano. En la figura 3.8 aparece una representación esquemática de esto.

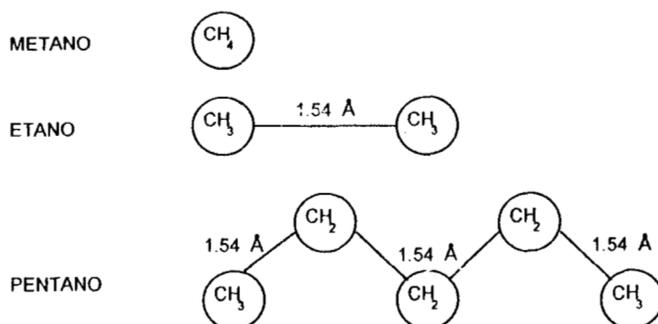


Figura 3.8 Modelo de Pseudo-Átomo para alcanos lineales.

Para los alcanos lineales existen un conjunto de parámetros para el potencial de Lennard-Jones. El modelo OPLS desarrollado por Jorgensen et al [3.10], el modelo SKS desarrollado por Smit et al [3.11], el modelo TraPPE desarrollado por Martin y Siepmann [3.12] y el modelo de Shyamal et al [3.13]. En la tabla 4.1 aparecen los parámetros de dichos modelos. En nuestro trabajo ocupamos los modelos TraPPE y NERD. En la figura 3.9 aparece el potencial de Lennard-Jones en función de la separación entre los grupos CH₃-CH₃ y CH₂-CH₂ en alcanos mayores al propano para los modelos utilizados.

Tabla 4.1. Parámetro ϵ/k_B (K) de Lennard Jones para alcanos lineales.

Modelo	Parametro	CH ₄	CH ₃ (etano)	CH ₃ (propano)	CH ₃ (n alcanos)	CH ₂
OPLS	ϵ/k_B (K)	147.9	104.1	88.1	88.1	59.4
SKS	ϵ/k_B (K)		114	114	114	47
TraPPE	ϵ/k_B (K)	148	98	98	98	46
NERD	ϵ/k_B (K)		100.6	102.6	104.0	45.8
OPLS	σ (Å)	3.73	3.775	3.905	3.905	3.905
SKS	σ (Å)		3.93	3.93	3.93	3.93
TraPPE	σ (Å)	3.73	3.75	3.75	3.75	3.95
NERD	σ (Å)		3.825	3.857	3.857	3.93

Todos los ángulos de enlace se modelaron con la misma constante de fuerza ($k_0=65000$ K/rad²) y el mismo ángulo de equilibrio ($\theta_0=112.0$ K). En la figura 3.10 aparece graficado este potencial en función del ángulo de enlace.

Las constantes de la función del potencial del ángulo diedro se tomaron del trabajo de Ryckaert y Bellemans [3.8], dichas constantes son ($c_0=1116$ K, $c_1=1462$ K, $c_2=-1578$ K, $c_3=-368$ K, $c_4=3156$ K, $c_5=-3788$ K). Todos los ángulos diedros se modelaron de la misma manera. En la figura 3.11 aparece graficado este potencial en función del ángulo diedro.

Figura 3.9 Energía Potencial de Lennard-Jones para las interacciones $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en alcanos con los modelos TraPPE y NERD

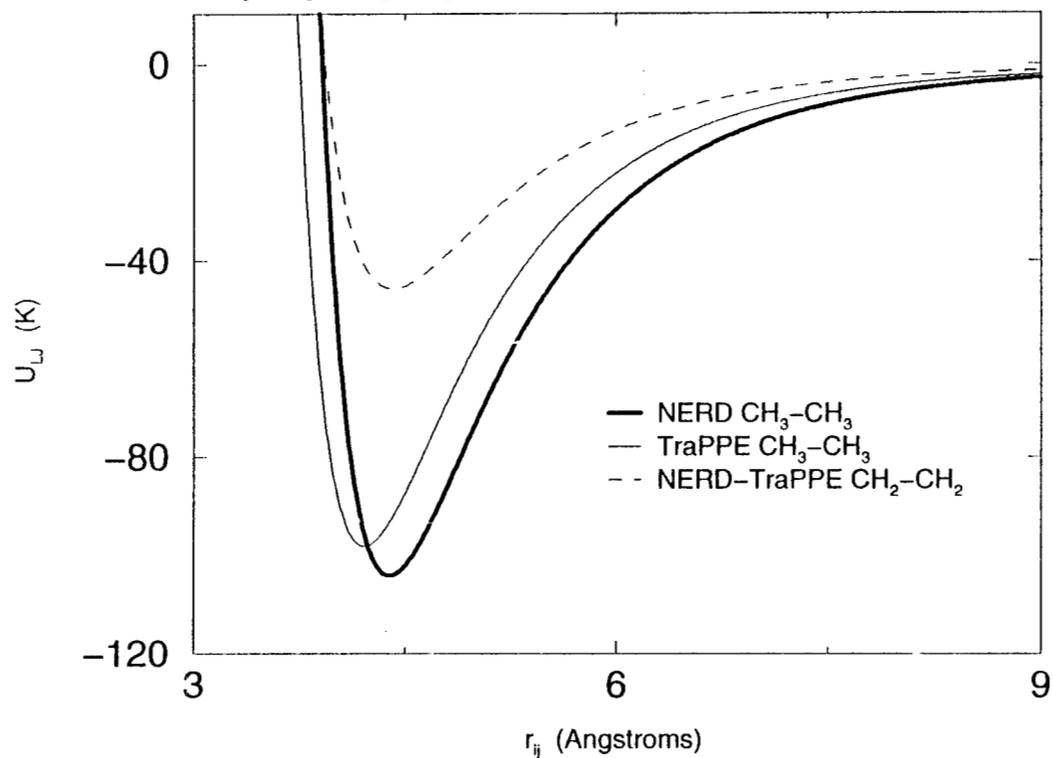


Figura 3.10 Energía potencial del ángulo de enlace para hidrocarburos lineales

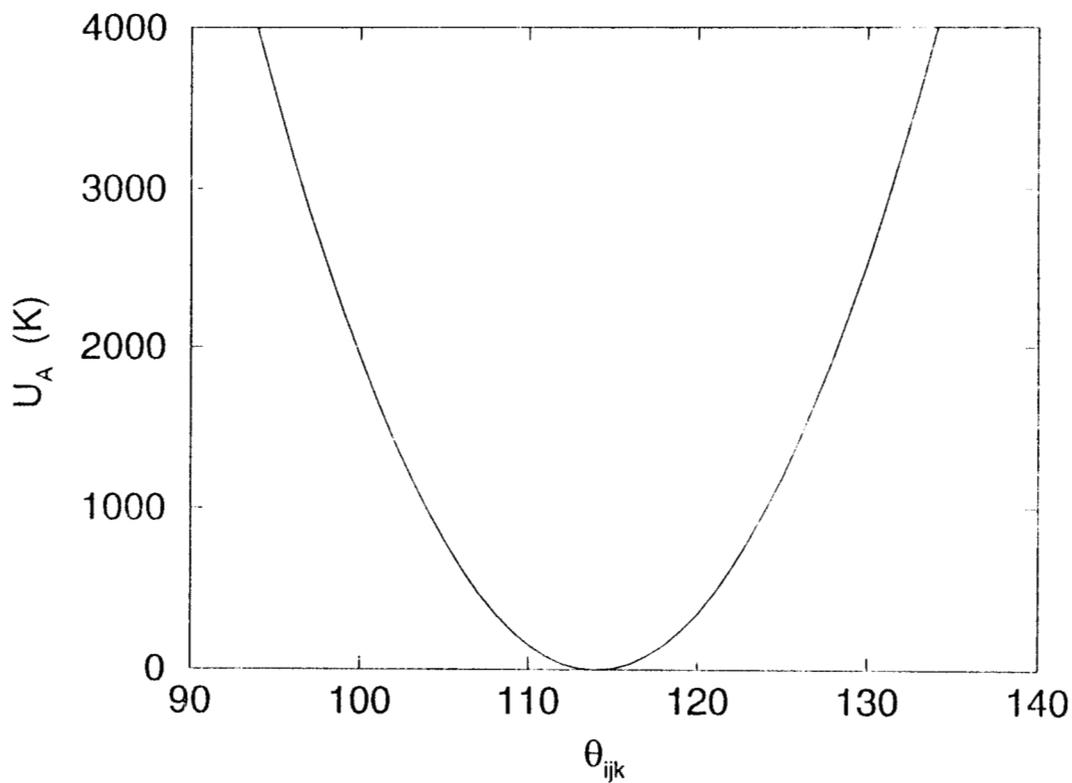
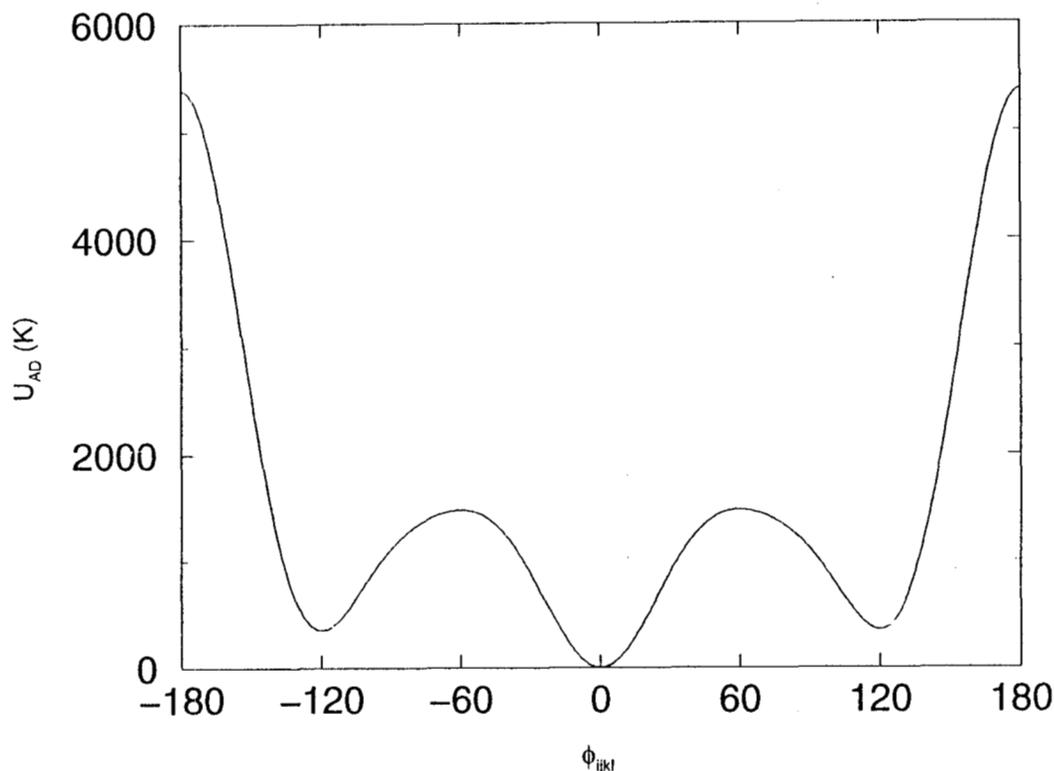


Figura 3.11 Energía potencial del ángulo diedro para hidrocarburos lineales



3.4 BIBLIOGRAFÍA.

- [3.1] Allen M.P., y Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [3.2] Nicolas J.J., Gubbins K.E., Street W.B., y Tildesley D.J., *Equation of State for the Lennard-Jones Fluid*, *Molec. Phys.*, 1979, Vol. 37, pag. 1429.
- [3.3] Lorentz H.A., *Ann. Phys.*, 1881, Vol. 12, pag. 127.
- [3.4] Berthelot, D.C., *Hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris*, 1898, Vol. 126, pag. 1703.
- [3.5] Trokhymchuk A., y Alexandre J., *Computer Simulations of Liquid-Vapor Interface in Lennard-Jones Fluid: Some Questions and Answers*, por publicarse, 1999.
- [3.6] Allen M.P., y Tildesley D.J., *Computer Simulation in Chemical Physics*, Kluwer Academics, Holanda, 1993.
- [3.7] Berens P.H., y Wilson K.R., *Molecular Mechanics with an Array Processor*, *J. Comp. Chem.*, 1983, Vol. 4, pag. 313.
- [3.8] Ryckaert J.P., y Bellemans A., *Molecular Dynamics of Liquid Alkanes*, *Discuss. Faraday Soc.*, 1978, Vol. 66, pag. 95.
- [3.9] Cheng P.S.Y., y Fowles J.G., *The Properties of Liquid Nitrogen IV. A Computer Simulation*, *Molec. Phys.*, 1975, Vol. 30., pag. 921.
- [3.10] Jorgensen W.L., Madura J.D., y Swenson C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, Vol. 106, pag. 813.
- [3.11] Smit B., Karaborni S., y Siepmann J.I., *Computer Simulations of Vapor-Liquid Phase Equilibria of n-Alkanes*, *J. Chem. Phys.*, 1995, Vol. 102, pag. 2126.
- [3.12] Martin M.G., y Siepmann J.I., *Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes*, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, Vol. 102, pag. 2569.
- [3.13] Shyamal K.N., Escobedo F.A., de Pablo J.J., *On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibria for Alkanes*, *J. Chem. Phys.*, 1998, Vol. 108 pag. 9905.

CAPITULO 4.

RESULTADOS

4.1 RESUMEN.

En la primera parte del trabajo optimizamos los potenciales de Lennard-Jones para el nitrógeno puro en la región de coexistencia líquido-vapor, para esto tomamos los potenciales en fase líquida reportados por Cheung y Powles [4.1], y los ajustamos para que reprodujeran las densidades de coexistencia líquido-vapor mediante el método MCEG. Una vez obtenidos estos parámetros se utilizaron para realizar simulaciones con el método de DM. Simulamos el equilibrio líquido-vapor en el ensamble NVT, con esta información construimos el diagrama de coexistencia temperatura-densidad, el cual también había sido obtenido previamente con el método MCEG. Además calculamos la presión de vapor y tensión superficial a las diferentes temperaturas con que se calculamos el equilibrio líquido-vapor. En fase líquida calculamos los coeficientes de autodifusión y viscosidad a diferentes densidades. Existe información experimental para comparar nuestros resultados de simulación, excepto para el coeficiente de autodifusión.

Para hidrocarburos lineales existen en la literatura varios potenciales [4.2, 4.3, y 4.4]. Con estos parámetros de potencial simulamos el equilibrio líquido-vapor en el ensamble NVT para sistemas binarios nitrógeno-alcano, con dos modelos de potencial para los alcanos (NERD y TraPPE), mediante el método de DM, y en un sistema con el método MCEG. En la tabla 4.1 aparecen los sistemas simulados junto con las propiedades obtenidas (PC = Diagrama de coexistencia presión-composición, PD = Diagrama de coexistencia presión-densidad, TEN = Tensión Superficial, DIF = Coeficiente de autodifusión, y VIS = Coeficiente de viscosidad).

Tabla 4.1. Sistemas binarios nitrógeno-alcano simulados.

SISTEMA	PROPIEDADES
NITRÓGENO - METANO	PC
NITRÓGENO - ETANO	PC
NITRÓGENO - PROPANO	PC
NITRÓGENO - BUTANO	PC, PD, TEN, DIF, VIS
NITRÓGENO - PENTANO	PC, PD, TEN
NITRÓGENO - HEXANO	PC, PD, TEN
NITRÓGENO - HEPTANO	PC, PD, TEN
NITRÓGENO - DECANO	PC, PD, TEN, DIF

A partir de los resultados de simulación construimos los diagramas presión-composición y para algunos sistemas los diagramas presión-densidad. Para el sistema nitrógeno-butano estas simulaciones también fueron llevadas a cabo con el método MCEG, y los resultados también se reportan en este trabajo. Además construimos estos diagramas utilizando la ecuación empírica de estado de Peng-Robinson. Para todos los sistemas hay resultados experimentales en la literatura.

En fase líquida simulamos el sistema nitrógeno-butano, obtuvimos los coeficientes de autodifusión del nitrógeno en la mezcla y el coeficiente de viscosidad de la mezcla a diferentes densidades. En el sistema nitrógeno-decano obtuvimos los coeficientes de autodifusión del nitrógeno y del decano en la mezcla a diferentes densidades. Los resultados experimentales reportados en la literatura para la difusión son a presión contante y/o dilución infinita por lo tanto no se pudo comparar con nuestros resultados de simulación.

En el apéndice I aparecen los parámetros de simulación para el nitrógeno y los diferentes sistemas binarios.

Las simulaciones de MCEG fueron llevadas a cabo por Syamal Nath y Juan Jose de Pablo.

4.2 NITRÓGENO PURO.

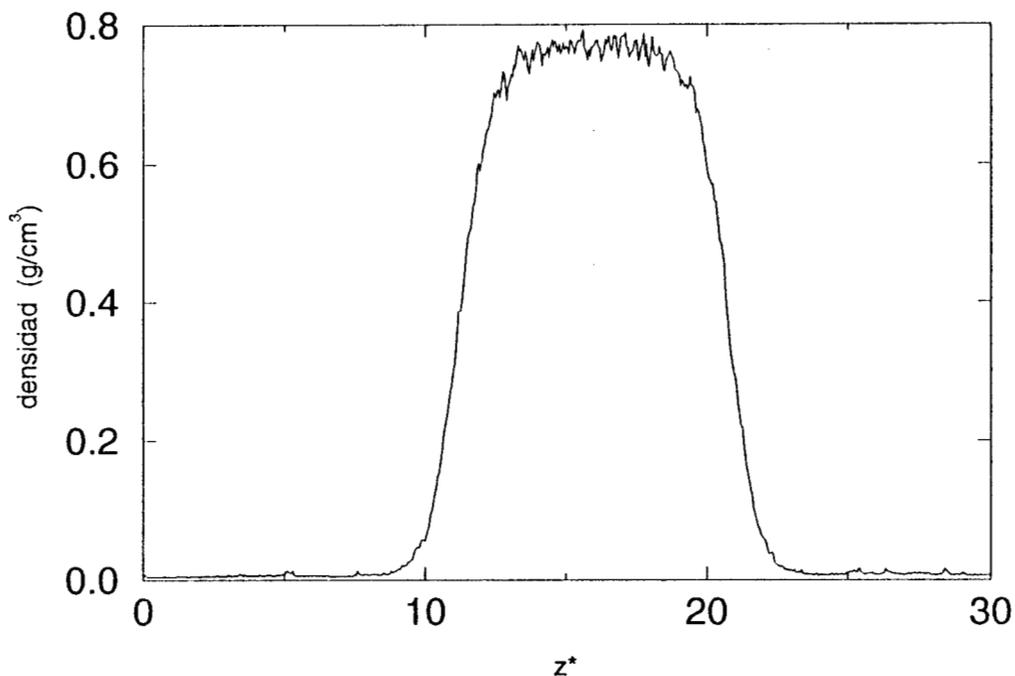
4.2.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Simulamos mediante DM el equilibrio líquido-vapor a 70.00, 80.00, 90.00, 100.00 y 110.00 K con los parámetros del potencial ajustados en este trabajo. En la tabla 4.2 aparecen los resultados del equilibrio líquido-vapor para las diferentes temperaturas usando los métodos DM y MCEG. ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y del vapor respectivamente, y γ es la tensión superficial.

Tabla 4.2. Resultados de la simulación del equilibrio líquido-vapor para nitrógeno puro.

Modelo	Temperatura K	Presión bar	ρ_L g/cm ³	ρ_V g/cm ³	γ dina/cm
DM	70.0	0.58	0.8067	0.0033	10.90 ± 0.41
	80.0	1.75	0.7647	0.0066	8.28 ± 0.46
	90.0	3.83	0.7073	0.0185	6.24 ± 0.49
	100.0	9.60	0.6557	0.0425	3.90 ± 0.42
	110.0	17.08	0.5298	0.0778	1.60 ± 0.45
MCEG	77.2		0.802	0.004	
	90.0		0.739	0.016	
	96.5		0.710	0.029	
	106.1		0.643	0.047	
	114.0		0.585	0.085	
	120.0		0.536	0.130	

Figura 4.1 Perfil de densidad del nitrógeno.



Utilizando la ecuación (2.30), obtuvimos el perfil de densidad a lo largo del eje z de la celda de simulación en unidades reducidas (z^*) a 80.00 K y 1.75 bar. En la figura 4.1 se muestra dicho perfil, y observamos que se forma una región de líquido de 18 Å coexistiendo en equilibrio con vapor.

Figura 4.2 Tensión superficial de nitrógeno puro.

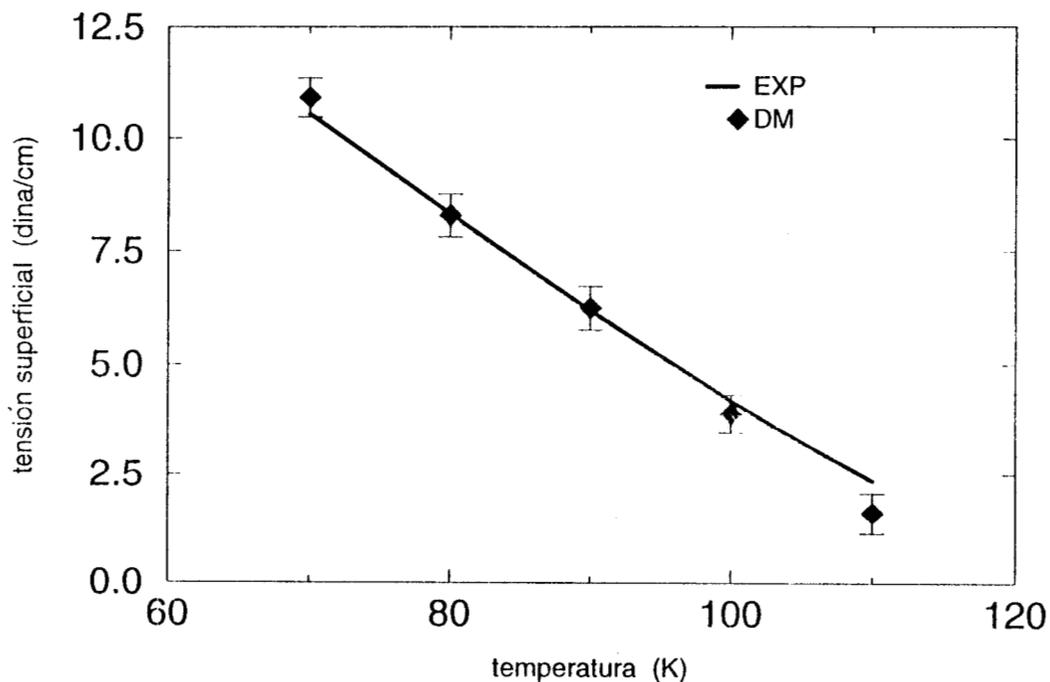
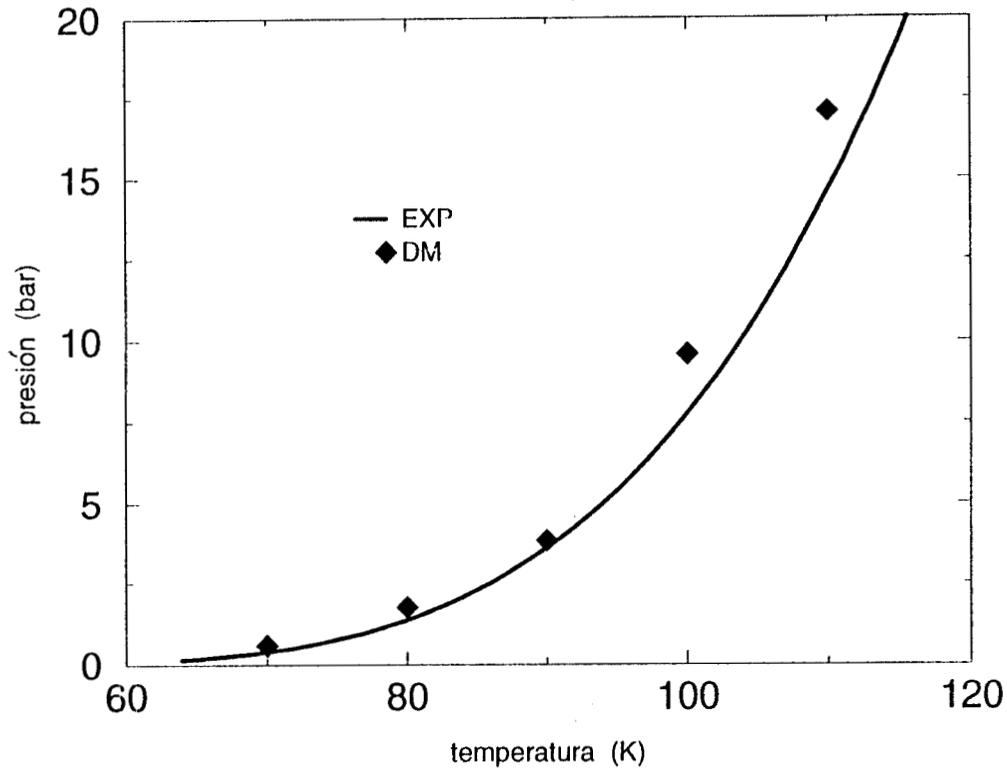
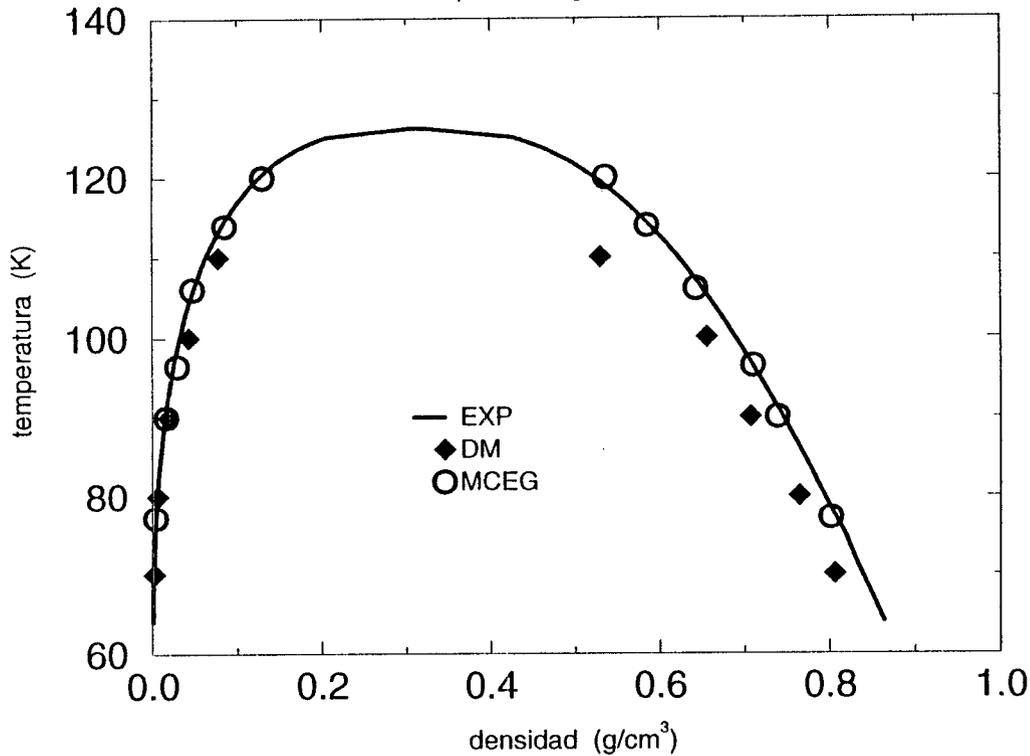


Figura 4.3 Presión de vapor del nitrógeno puro



En la figura 4.2 mostramos la tensión superficial obtenida por DM en función de la temperatura del sistema mediante la ecuación (2.48), incluye la corrección de largo alcance (CLA de menos del 8 %, mediante la ecuación (2.50)). Además aparecen los resultados de la mejor función ajustada a los resultados experimentales producidos por Shymoyanagita et al [4.5]. Se observa que nuestros resultados obtenidos en simulación concuerdan bien con los resultados experimentales, el único resultado que no sigue la tendencia mostrada por los resultados experimentales es a 110.00 K, el resultado de DM tiene un error relativo del 12 %. En la figura 4.3 mostramos la presión de vapor en función de la temperatura del sistema, se muestra la mejor función ajustada a los resultados experimentales obtenidos por Nowak et al [4.6]. Nuestros resultados de simulación presentan una desviación positiva de los datos experimentales y esta desviación crece conforme aumenta la temperatura del sistema. No se calculó la desviación estándar de las presiones de vapor. A 110.00 K el error relativo es del 12 %. Los resultados obtenidos a la temperatura más alta, son los que presentan el mayor error con respecto al resultado experimental, esto se debe a que nos encontramos cerca del punto crítico, y el potencial empleado por el método de DM ya no puede predecir las propiedades del sistema cerca del punto crítico.

Figura 4.4 Diagrama de coexistencia temperatura–densidad para nitrógeno puro



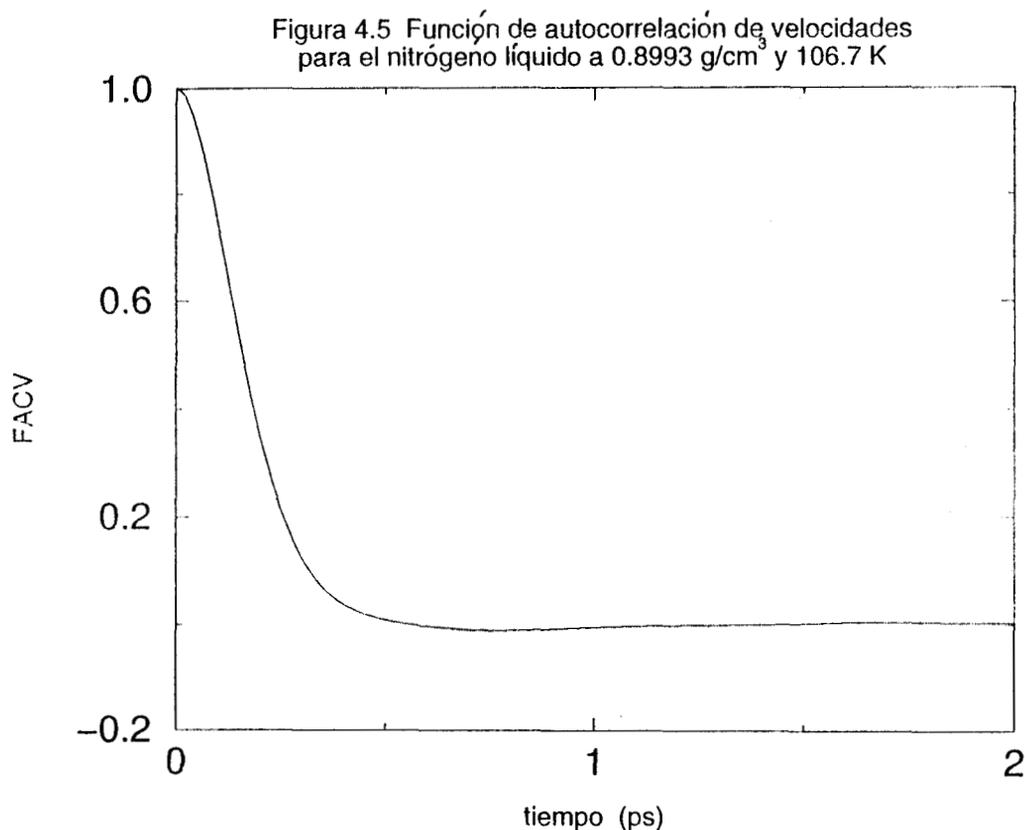
En la figura 4.4 está representado el diagrama de coexistencia temperatura-densidad obtenido con los métodos DM y MCEG, junto con resultados experimentales de Nowak et al unidos por una línea [4.6]. En la línea del vapor nuestros resultados de simulación producidos por los dos métodos concuerdan bien con los resultados experimentales. En la línea del líquido nuestros resultados de simulación producidos por MCEG también concuerdan bien con los resultados experimentales, mientras que nuestros resultados de simulación producidos por DM son siempre menores a los resultados experimentales, el máximo error relativo es del 13 % en la densidad. La razón por la cual las densidades del líquido en DM son menores, se puede deber a que las simulaciones se realizaron con el potencial esféricamente truncado y ajustado. Aquí de nueva cuenta se observa que conforme nos acercamos al punto crítico el método empieza a fallar, ya que el potencial empleado no puede predecir las propiedades del sistema cerca del punto crítico.

4.2.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

No se encontraron resultados experimentales para el coeficiente de autodifusión del nitrógeno puro en fase líquida, pero se encontraron resultados de simulación realizada por Cheung y Fowles [4.1]. En la tabla 4.3 aparecen nuestros resultados de simulación junto con los de Cheung y Fowles, la diferencia entre ellos es siempre de menos del 9 %. El coeficiente de autodifusión se obtuvo con la ecuación (2.69). En la figura 4.5 se muestra la FACVN para el primer estado reportado, se observa que dicha función tiende a cero después de 0.5 ps.

Tabla 4.3. Resultados del coeficiente de autodifusión de nitrógeno. Comparación de nuestros resultados con los de Cheung y Fowles [4.1].

ρ_L g/cm ³	Temperatura K	Difusión [Cheung] 10 ⁻⁵ cm ² /s	Difusión [Este trabajo] 10 ⁻⁵ cm ² /s
0.8993	106.70	2.55	2.77
0.8993	57.80	0.98	0.91
0.7054	111.20	7.02	7.59
0.7054	98.50	6.08	6.60



El coeficiente de viscosidad se obtuvo de simulaciones en fase líquida a diferentes temperaturas y densidades, por medio de la ecuación (2.72). Nuestros resultados de este coeficiente aparecen en la tabla 4.4. En la figura 4.6 aparece la FACTPN para nitrógeno puro a 0.5243 g/cm³ y 120.00 K, observamos que la función de autocorrelación tiende a cero después de 1.0 ps. En la figura 4.7 mostramos los resultados a 90.00 y 120.00 K, junto con resultados experimentales producidos por Diller [4.7]. A 120.00 K los resultados de simulación concuerdan bien con los resultados experimentales, con un error relativo máximo del 10 %. A 90.00 K nuestros resultados de simulación son menores que los resultados experimentales, con un error relativo máximo del 10 % también.

Tabla 4.4 Resultados del coeficiente de viscosidad para el nitrógeno puro.

Temperatura K	ρ_L g/cm ³	η 10 ⁻³ g/cm s	Temperatura K	ρ_L g/cm ³	η 10 ⁻³ g/cm s
90.00	0.8290	1.5011	110	0.7637	1.1237
	0.7869	1.1958		0.7202	0.9386
	0.7537	0.9485		0.6453	0.6386
100.00	0.7909	1.1869	120	0.7236	0.9665
	0.7498	1.1520		0.6406	0.5955
	0.6992	0.8783		0.5243	0.3779

Figura 4.6 Función de autocorrelación del tensor de presiones para nitrógeno líquido a 0.5243 g/cm³ y 120.00 K

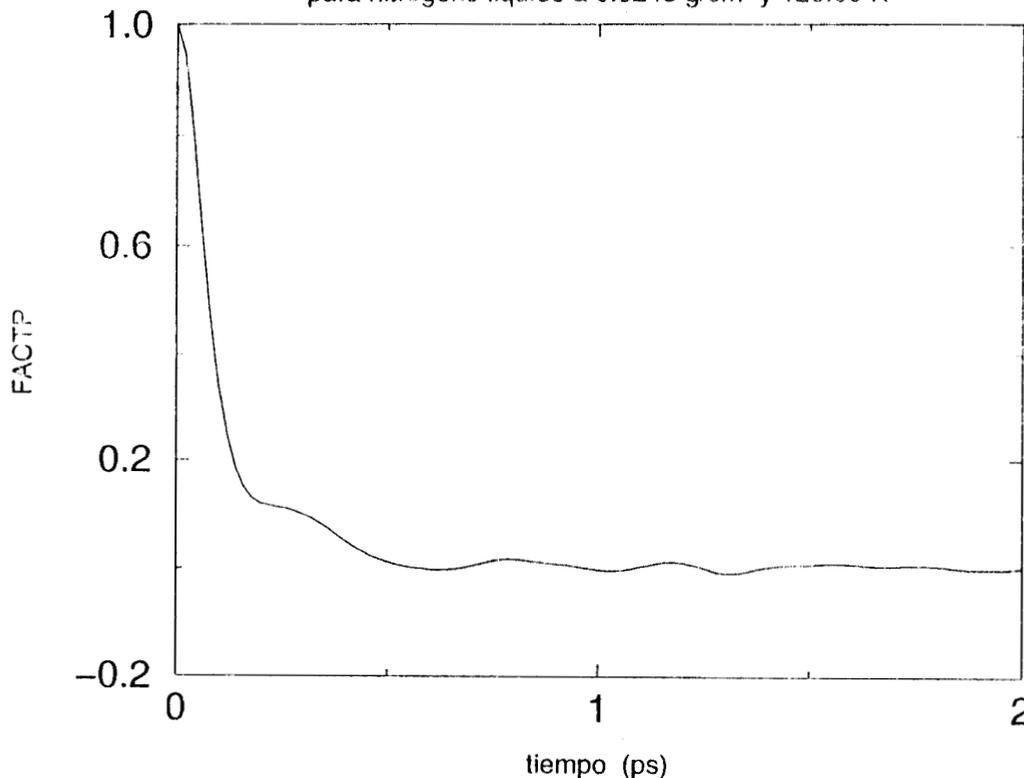
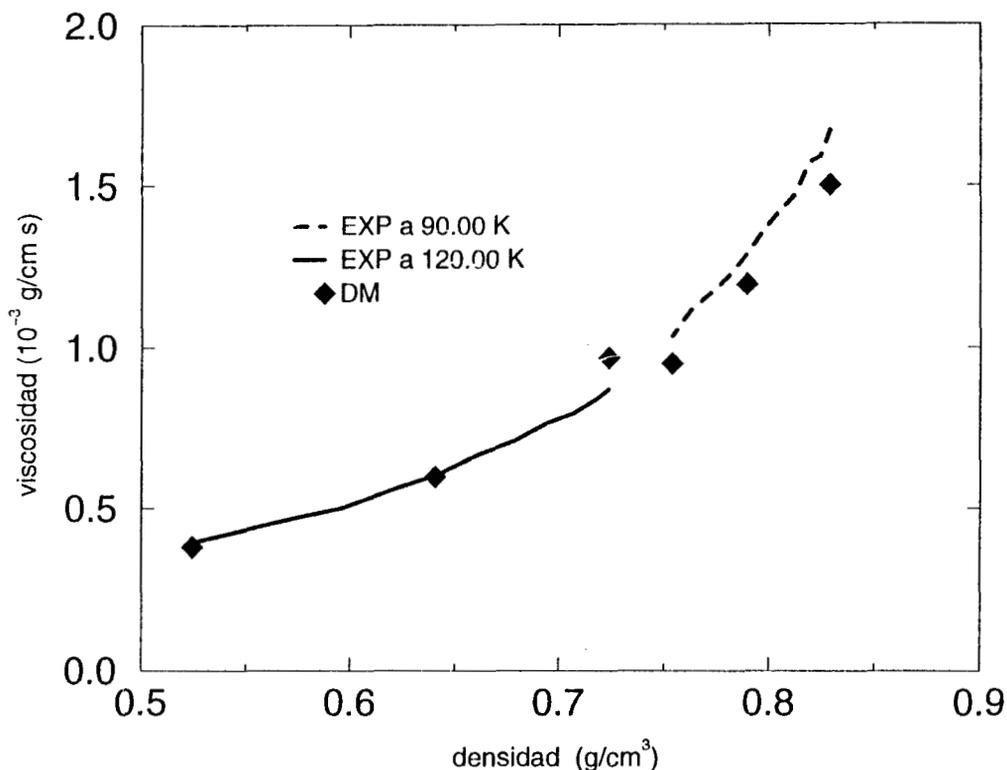


Figura 4.7 Coeficiente de viscosidad para nitrógeno.



Usando el potencial optimizado para nitrógeno puro, logramos reproducir la curva de coexistencia líquido-vapor de temperatura-densidad, así como la tensión superficial y presión de vapor del nitrógeno desde 70.00 hasta 100.00 K, después de esta temperatura nuestros resultados de simulación tienen errores relativos de hasta 12 %. Nuestros resultados del coeficiente de difusión en fase líquida son similares a los producidos en otro trabajo de simulación, mientras que nuestros resultados del coeficiente de viscosidad tienen errores relativos de hasta 10 %.

4.3 SISTEMAS BINARIOS NITRÓGENO-ALCANO.

4.3.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Simulamos el equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios nitrógeno-alcano que aparecen en la tabla 4.1, cada sistema se simuló a una temperatura diferente, para reproducir los resultados experimentales.

Figura 4.8 Perfiles de densidad para el sistema nitrógeno–metano a 113.71 K y 5.20 bar

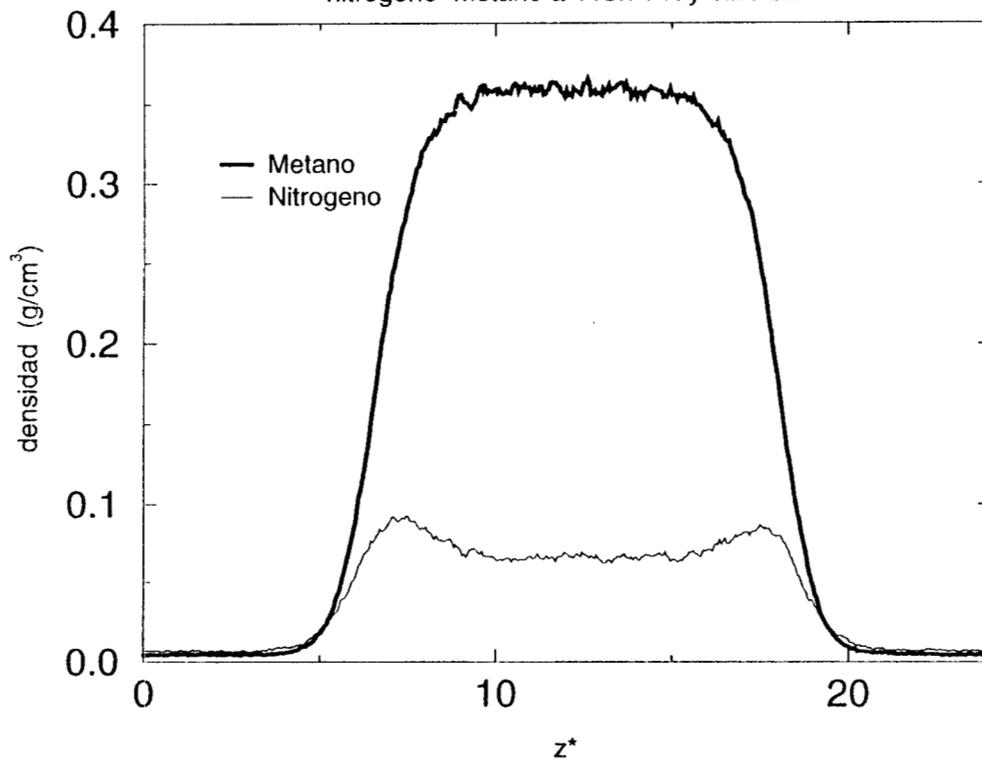


Figura 4.9 Perfiles de densidad para el sistema nitrógeno–butano a 339.40 K y 95.69 bar

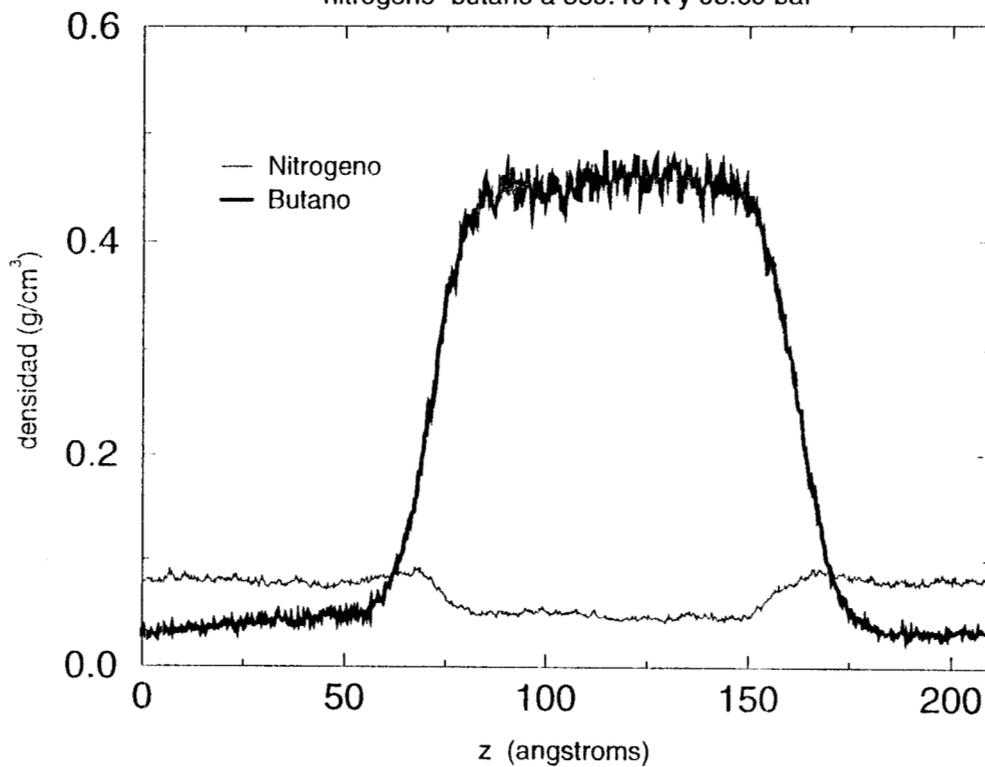


Figura 4.10 Perfiles de densidad para el sistema nitrógeno–heptano a 305.45 K y 141.66 bar

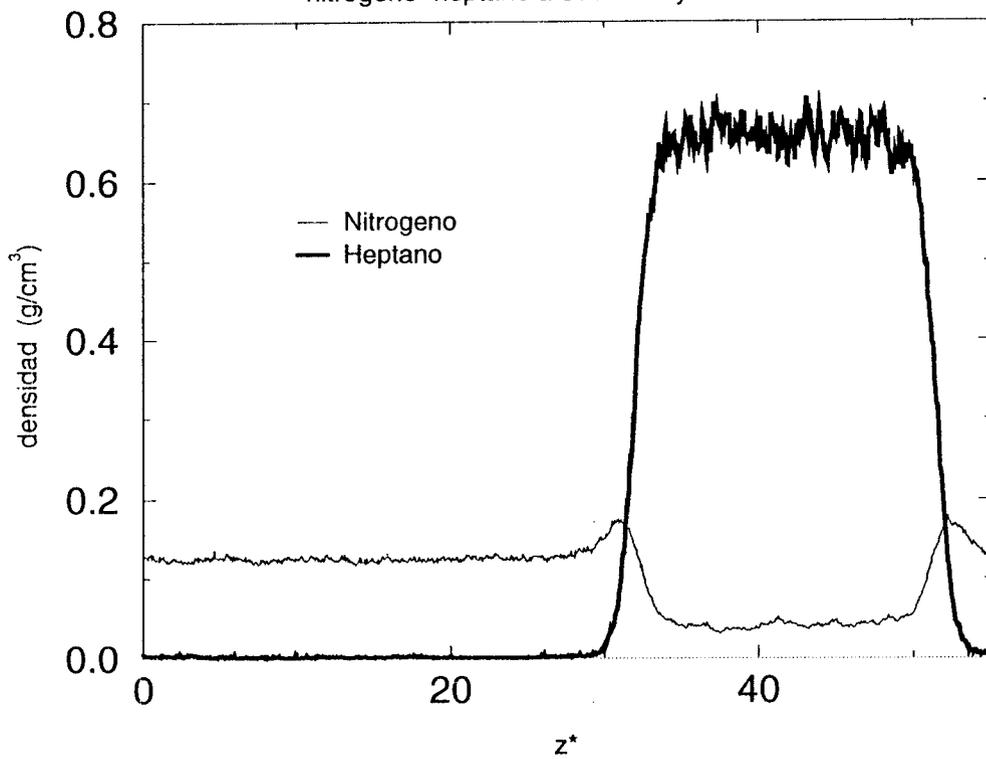
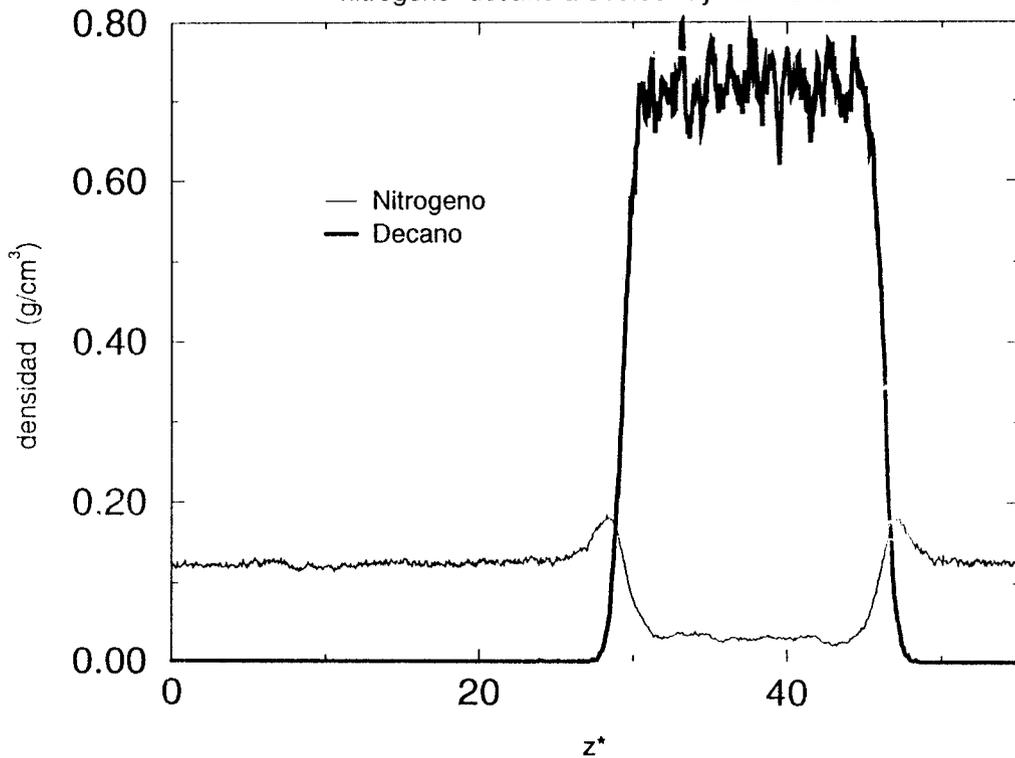


Figura 4.11 Perfiles de densidad para el sistema nitrógeno–decano a 310.93 K y 151.75 bar



Los perfiles para algunos sistemas son mostrados en la figuras 4.8 a 4.11. En la figura 4.8 mostramos los perfiles de densidad para el sistema nitrógeno-metano a 113.71 K y 5.20 bar, se formó una región líquida de 32 Å, además se formaron pequeños picos de adsorción de nitrógeno en la interface. En la figura 4.9 están los perfiles de densidad del sistema nitrógeno-butano a 339.40 K y 95.69 bar, se observa una región líquida de 75 Å, no se observa adsorción de moléculas de nitrógeno en la interface. En la figura 4.10 están los perfiles de densidad para el sistema nitrógeno-heptano a 305.45 K y 141.66 bar, existe una región líquida de 60 Å, existen pequeños picos de adsorción de nitrógeno en la interface. En la figura 4.11 tenemos el sistema nitrógeno-decano a 310.93 K y 151.75 bar, en la región de la interface se forman pequeños picos de adsorción de nitrógeno, la región líquida abarca alrededor de 60 Å. Cabe resaltar que aunque se forman picos de adsorción de nitrógeno en la interface para varios sistemas, la cantidad de líquido formada es suficiente para establecer una densidad de líquido promedio confiable, hay suficiente líquido para que las moléculas de las dos interfaces no interaccionen entre sí. No se puede establecer una tendencia acerca de la adsorción de nitrógeno en la interface debido a que los sistemas se simularon a diferente temperatura. En la región del líquido las oscilaciones del perfil de densidad del hidrocarburo aumentan conforme aumenta el tamaño del hidrocarburo, esto se debe a que entre mas grande es el hidrocarburo mas difícil es que se mueva dentro de la celda, es decir tiende a ser mas viscoso.

Los resultados obtenidos para el sistema nitrógeno-butano mediante MCEG aparecen en la tabla 4.5. Los resultados obtenidos mediante DM aparecen en la tabla 4.6. T es la temperatura, P es la presión, ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y del vapor respectivamente, x_{N_2} y y_{N_2} son las fracciones mol del nitrógeno en la fase del líquido y del vapor respectivamente, γ es la tensión superficial, y la columna de modelo se refiere al modelo utilizado para los alcanos.

Tabla 4.5 Resultados de simulación del equilibrio líquido-vapor para el sistema nitrógeno-butano mediante MCEG.

Alcano	Modelo	T K	P bar	ρ_L g/cm ³	ρ_V g/cm ³	x_{N_2}	y_{N_2}
Butano	NERD	339.40	34.35	0.510	0.046	0.065	0.720
			68.26	0.509	0.087	0.135	0.810
			135.96	0.508	0.180	0.250	0.820

Tabla 4.6 Resultados de simulación del equilibrio líquido-vapor para sistemas nitrógeno-alcano mediante DM.

Alcano	Modelo	T K	P bar	ρ_L g/cm ³	ρ_V g/cm ³	x_{N_2}	y_{N_2}	γ dina/cm
Metano	TraPPE	113.71	3.67			0.0824	0.5734	
			5.20			0.1794	0.6901	
			6.90			0.2573	0.7637	
Etano	NERD	260.00	29.67			0.0285	0.3215	
			66.53			0.1724	0.5488	

Tabla 4.6 Continuación.

Alcano	Modelo	T K	P bar	ρ_l g/cm ³	ρ_v g/cm ³	x _{N2}	y _{N2}	γ dina/cm
Propano	NERD	230.00	43.35			0.0817	0.9415	
			75.47			0.1660	0.9549	
			109.81			0.2500	0.9516	
Butano	NERD	339.40	28.73	0.5088	0.0388	0.0415	0.6626	6.44 ± 0.52
			41.96	0.5103	0.0551	0.0724	0.7215	
			58.99	0.5088	0.0707	0.0884	0.7808	5.36 ± 0.46
			83.29	0.5128	0.1050	0.1348	0.8044	3.98 ± 0.50
			95.69	0.5039	0.1174	0.1810	0.8202	3.33 ± 0.46
		380.20	125.93	0.5014	0.1537	0.2141	0.8116	2.32 ± 0.49
			27.65	0.4546	0.0527	0.0140	0.2171	
			42.94	0.4528	0.0704	0.0479	0.4338	
			70.44	0.4336	0.1203	0.1403	0.5112	
Pentano	NERD	277.42	46.27	0.6366	0.0391	0.0647	0.9904	
			82.19	0.6412	0.0814	0.1145	0.9820	
			122.49	0.6438	0.1262	0.1436	0.9857	
			158.63	0.6420	0.1661	0.2330	0.9827	
	TraPPE	277.42	44.61	0.6588	0.0376	0.0682	0.9858	13.51 ± 0.60
			77.82	0.6573	0.0781	0.1252	0.9881	10.32 ± 0.50
			118.03	0.6594	0.1173	0.1881	0.9855	7.34 ± 0.54
		156.46	0.6601	0.1668	0.2228	0.9796	6.29 ± 0.52	
Hexano	NERD	310.93	54.38	0.6432	0.0416	0.0633	0.9892	
			95.65	0.6460	0.0828	0.1396	0.9896	
			142.92	0.6485	0.1309	0.1832	0.9827	
			189.67	0.6472	0.1717	0.2582	0.9852	
	TraPPE	310.93	52.73	0.6615	0.0408	0.0755	0.9794	10.45 ± 0.63
			97.45	0.6673	0.0840	0.1127	0.9884	8.50 ± 0.62
			139.64	0.6658	0.1307	0.1593	0.9703	6.72 ± 0.64
		187.27	0.6653	0.1707	0.2412	0.9870	3.85 ± 0.74	
Heptano	NERD	305.45	57.74	0.6796	0.0408	0.0626	0.9961	
			97.61	0.6797	0.0827	0.1438	0.9931	
			144.01	0.6817	0.1283	0.1892	0.9920	
			203.82	0.6826	0.1712	0.2486	0.9951	
	TraPPE	305.45	56.37	0.6991	0.0413	0.0487	0.9958	12.60 ± 0.61
			97.19	0.6974	0.0818	0.1351	0.9957	10.83 ± 0.64
			141.66	0.6984	0.1256	0.1823	0.9966	8.15 ± 0.76
		186.68	0.6990	0.1745	0.2404	0.9896	7.04 ± 0.69	
Decano	NERD	310.93	68.36	0.7351	0.0392	0.0551	1.0	
			113.23	0.7388	0.0810	0.1138	1.0	
			156.44	0.7377	0.1224	0.1832	1.0	
			203.81	0.7411	0.1650	0.2269	0.9982	
	TraPPE	310.93	64.64	0.7458	0.0386	0.0590	1.0	11.88 ± 0.79
			109.03	0.7488	0.0803	0.1204	1.0	10.45 ± 0.81
			151.75	0.7492	0.1223	0.1809	1.0	8.88 ± 0.88
		199.13	0.7467	0.1622	0.2674	1.0	5.21 ± 0.86	

La presión de vapor la calculamos a partir de la componente normal del tensor de presión, definido en la ecuación (2.26). Las densidades se obtuvieron de la función ajustada a los perfiles de densidad, definida por la ecuación (2.32), mientras que las composiciones de cada fase se obtuvieron aplicando la ecuación (2.33). Por último la tensión superficial las obtuvimos de acuerdo a la ecuación (2.48), no se aplicó ninguna corrección de largo alcance. Con la información contenida en las Tablas 4.5 y 4.6 podemos construir los diagramas presión-densidad, y presión-composición para los diferentes sistemas simulados, también se puede construir las gráficas de tensión superficial en función de la presión de vapor.

A continuación se muestran los diagramas de coexistencia que construimos de las simulaciones de DM, todos los sistemas se simularon con el modelo de alcano NERD (DM NERD), excepto el metano para el cual se utilizó el modelo de alcano de TraPPE (DM TraPPE), los sistemas con pentano, hexano, heptano y decano además se simularon con el modelo de alcano de TraPPE. Además en todos los sistemas construimos los diagramas de coexistencia utilizando la ecuación empírica de estado de Peng-Robinson (PR). Existe información experimental [4.8 a 4.15] presión-composición para todos los sistemas, y presión-densidad para algunos de ellos, estos resultados experimentales también son mostrados en los diagramas presentados (EXP). Para los sistemas con metano a propano (figuras 4.12 a 4.14) solo construimos los diagramas de coexistencia presión-composición. En el sistema con butano (figuras 4.15 a 4.18) construimos los diagramas presión-composición y presión-densidad a dos temperaturas, para una de las cuales también construimos los diagramas utilizando simulaciones de MCEG con el modelo de alcano de NERD (MCEG NERD). En los sistemas con pentano (figuras 4.19 y 4.20), hexano (figuras 4.21 y 4.22), heptano (figuras 4.23 y 4.24), y decano (figuras 4.25 y 4.26), construimos los diagramas presión-composición y presión-densidad utilizando los dos modelos para los alcanos (TraPPEy NERD).

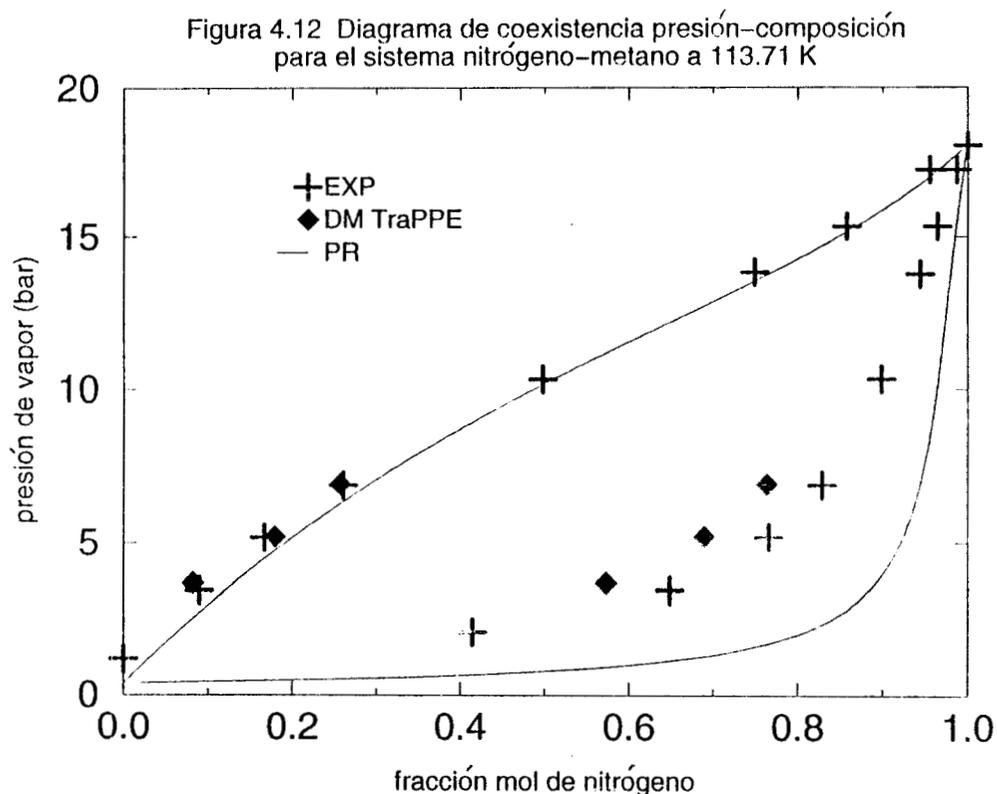


Figura 4.13 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-etano a 260.00 K

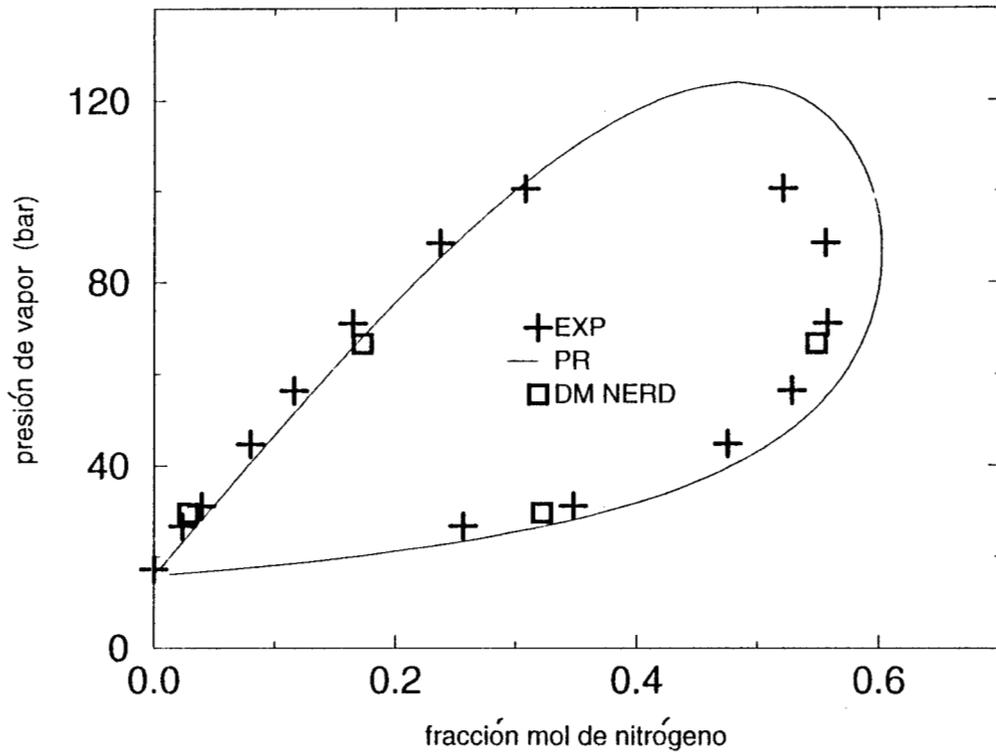


Figura 4.14 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-propano a 230.00 K

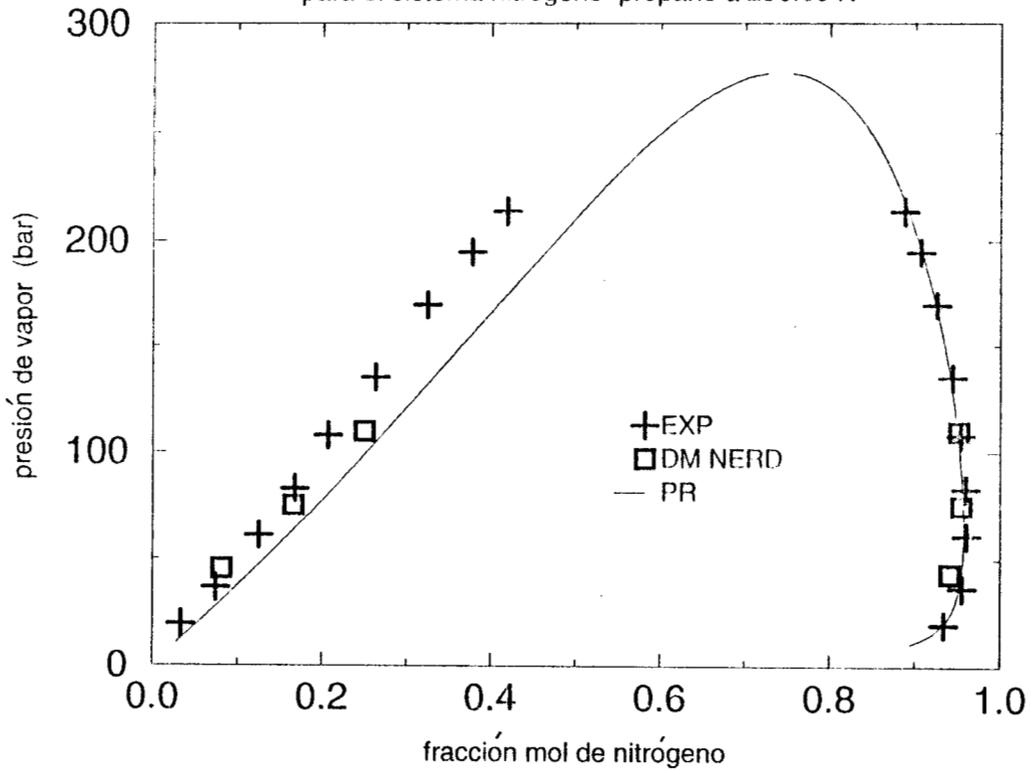


Figura 4.15 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K

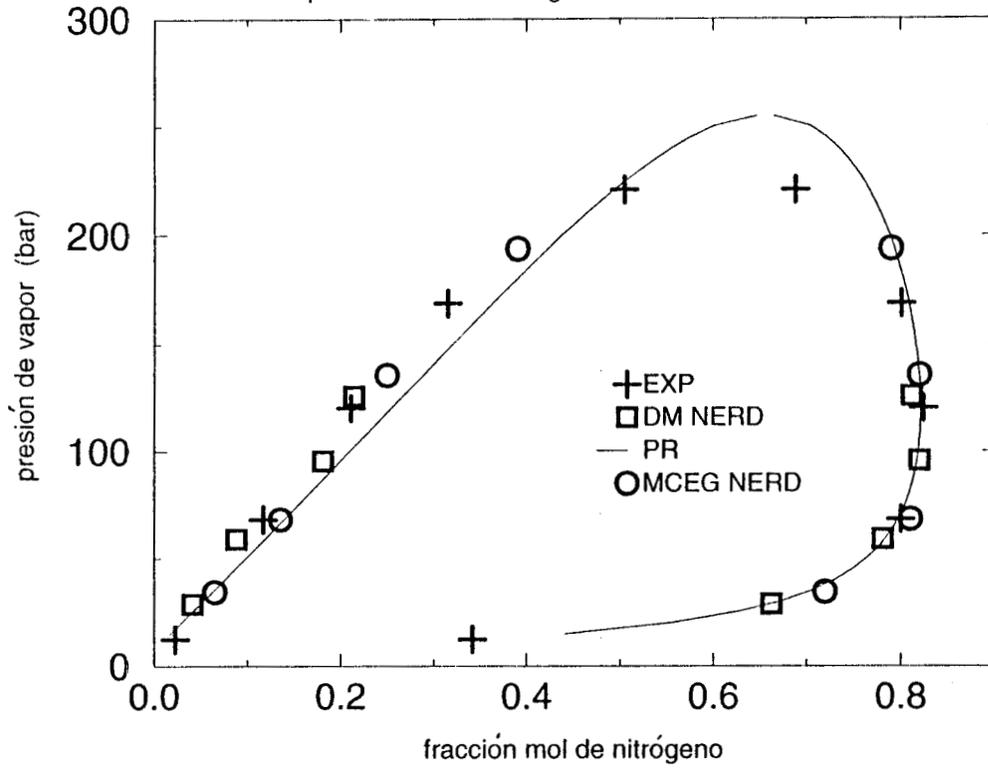


Figura 4.16 Diagrama de coexistencia presión-densidad para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K

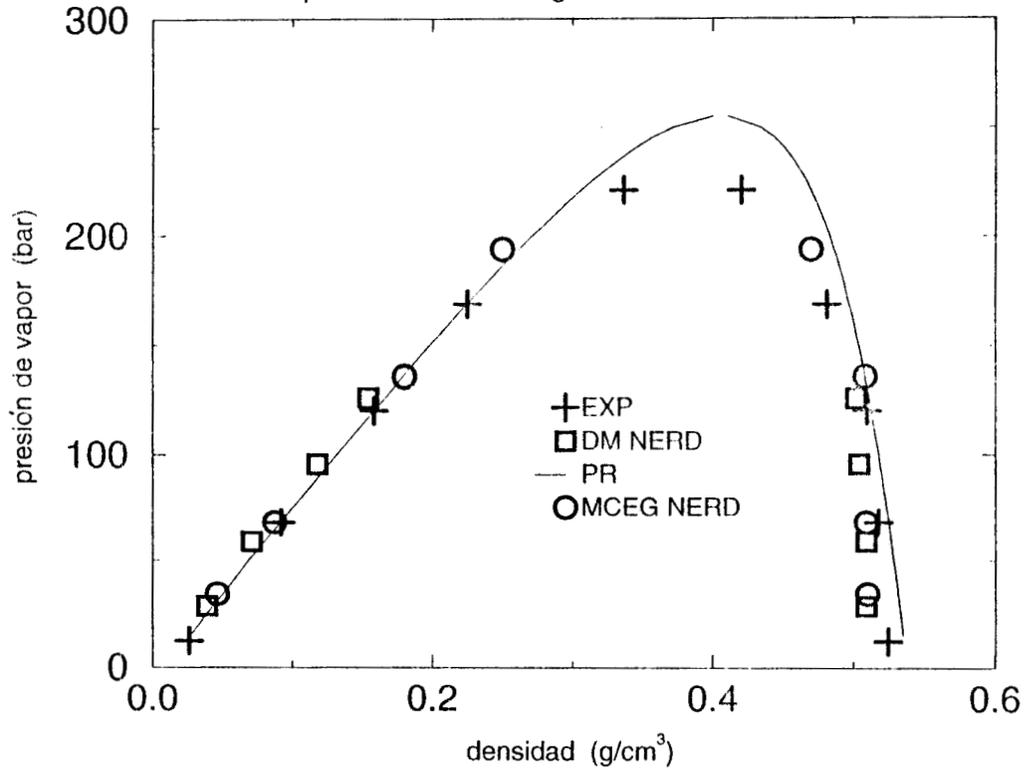


Figura 4.17 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-butano a 380.20 K

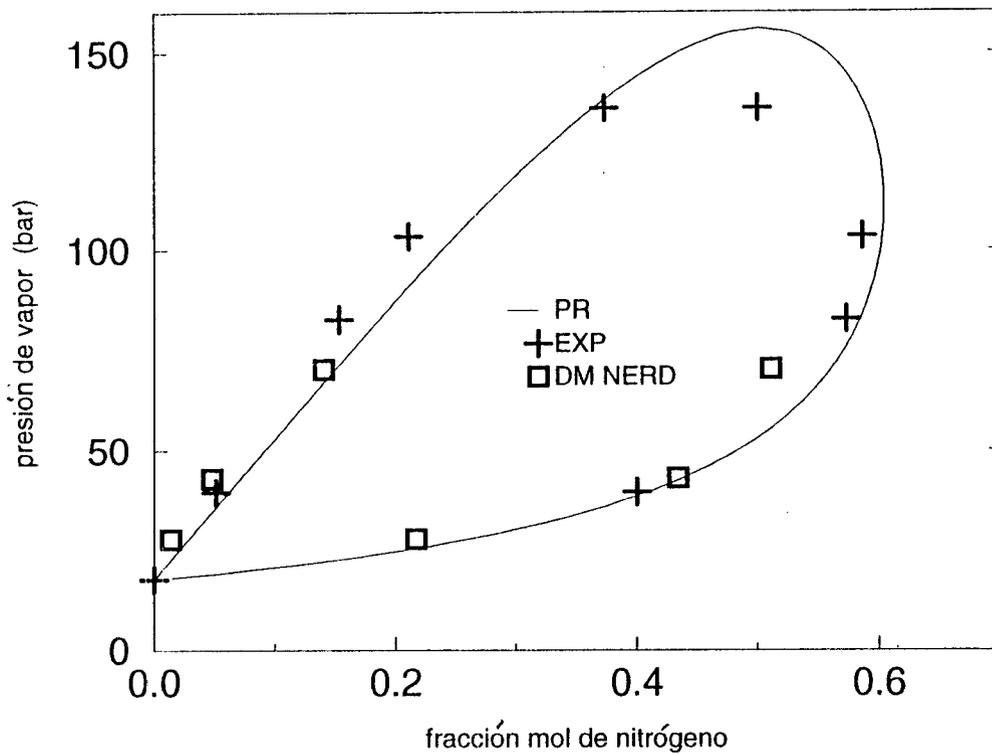


Figura 4.18 Diagrama de coexistencia presión-densidad para el sistema nitrógeno-butano a 380.20 K

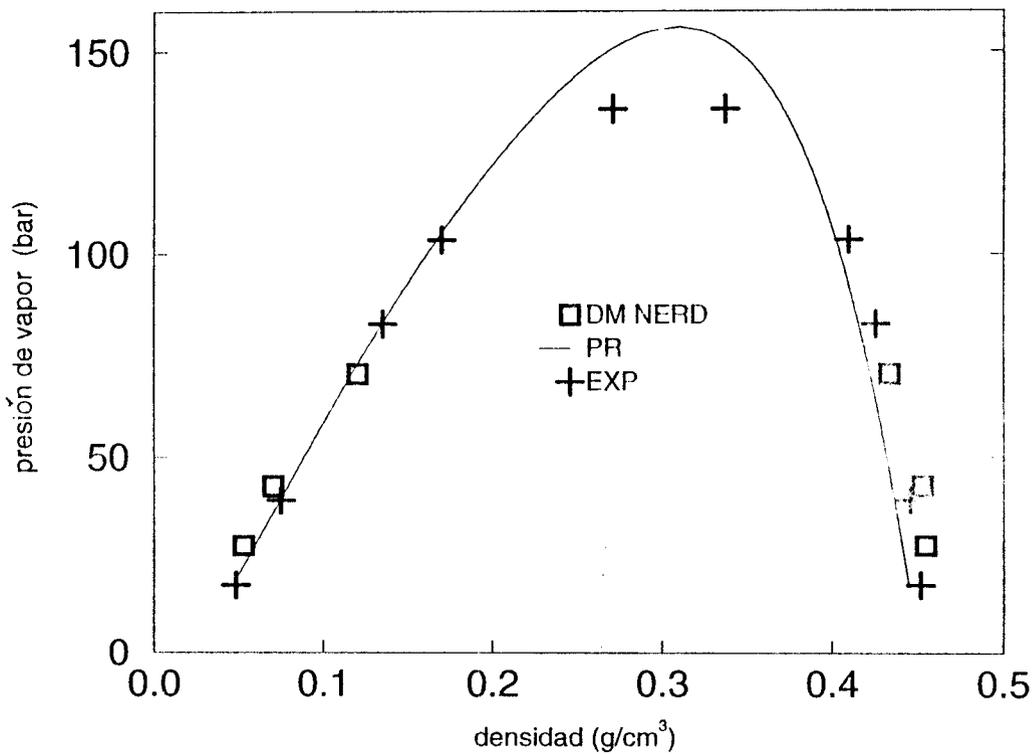


Figura 4.19 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-pentano a 277.42 K

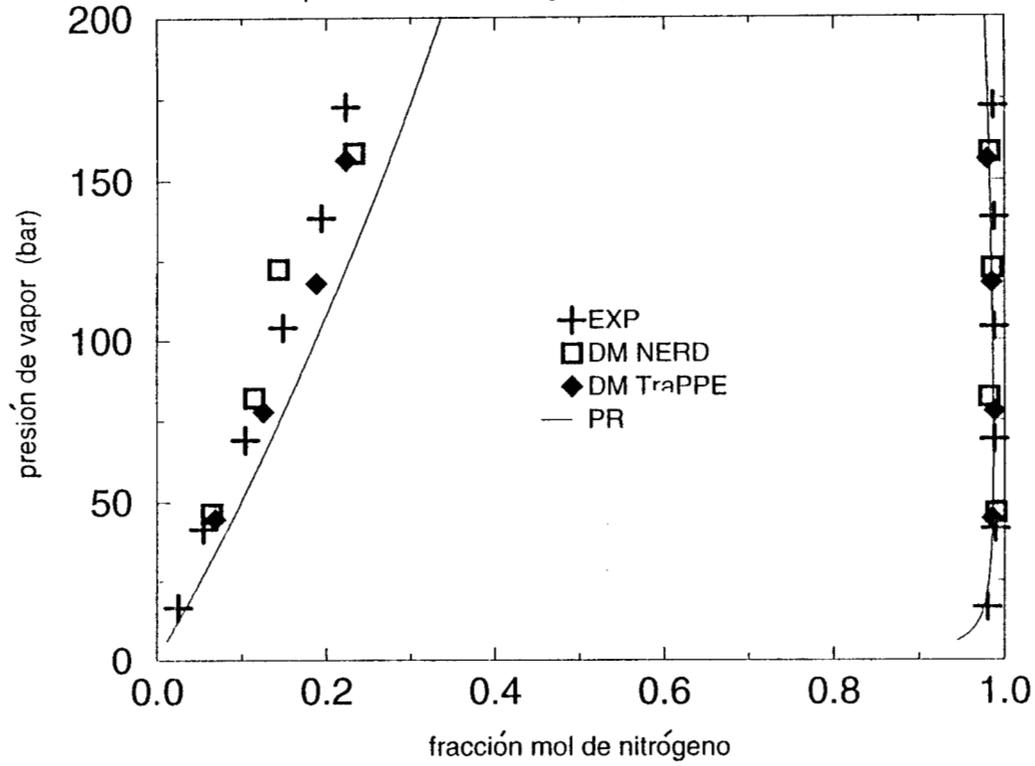


Figura 4.20 Diagrama de coexistencia presión-densidad para el sistema nitrógeno-pentano a 277.42 K

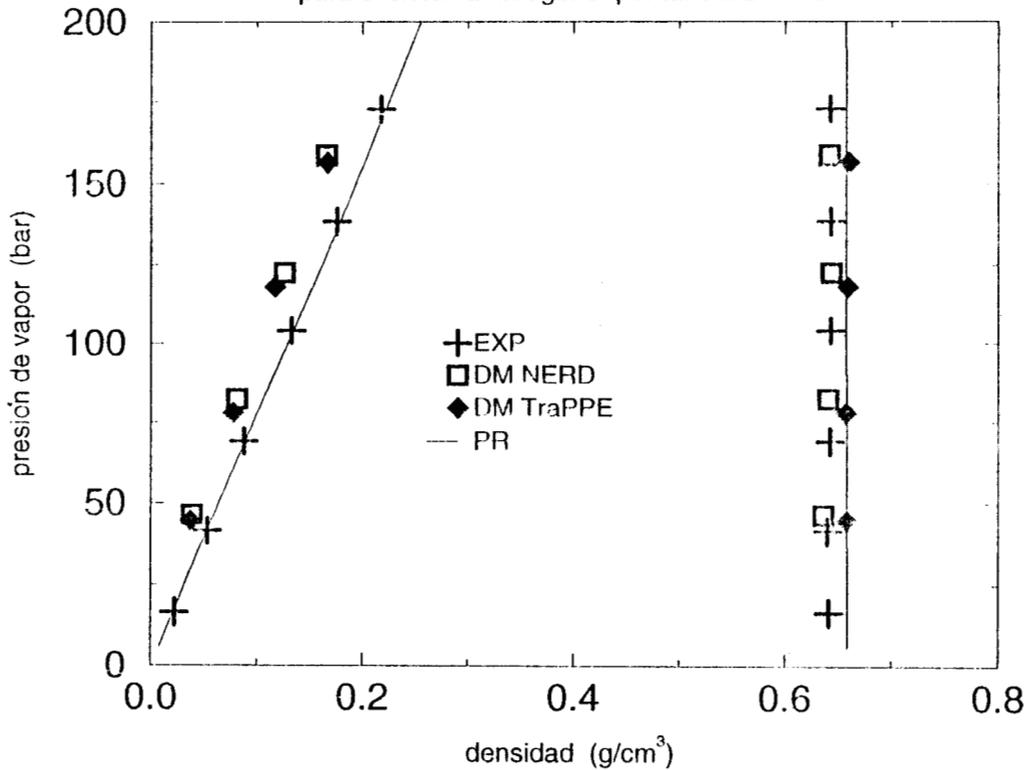


Figura 4.21 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-hexano a 310.93 K

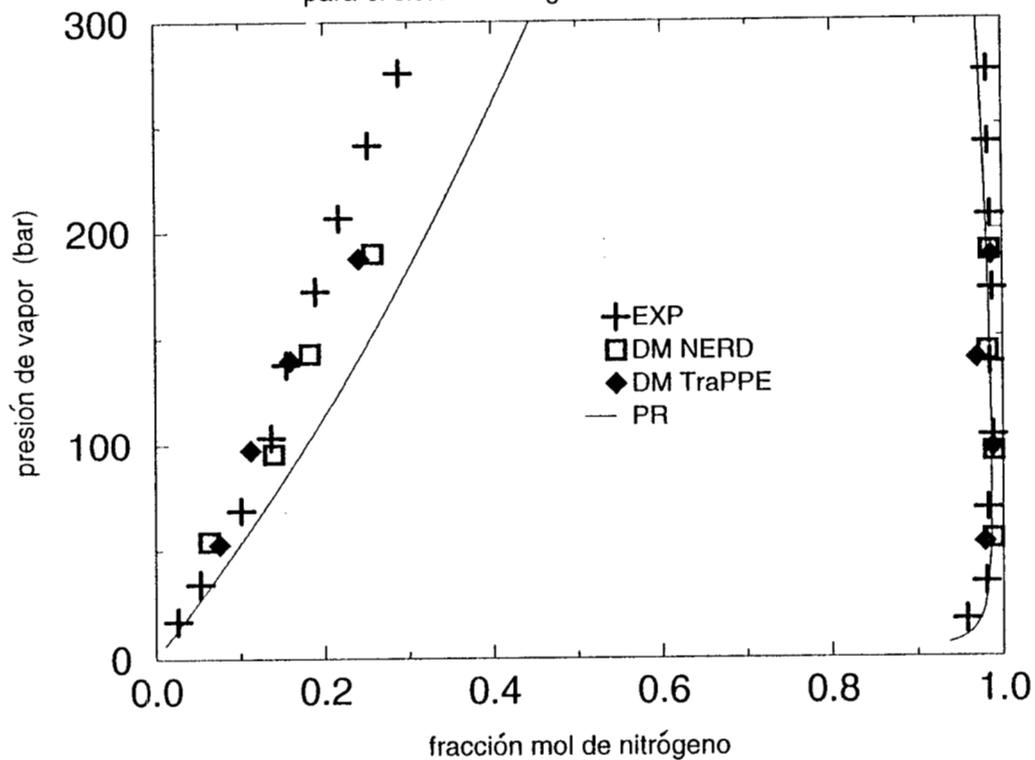


Figura 4.22 Diagrama de coexistencia presión-densidad para el sistema nitrógeno-hexano a 310.93 K

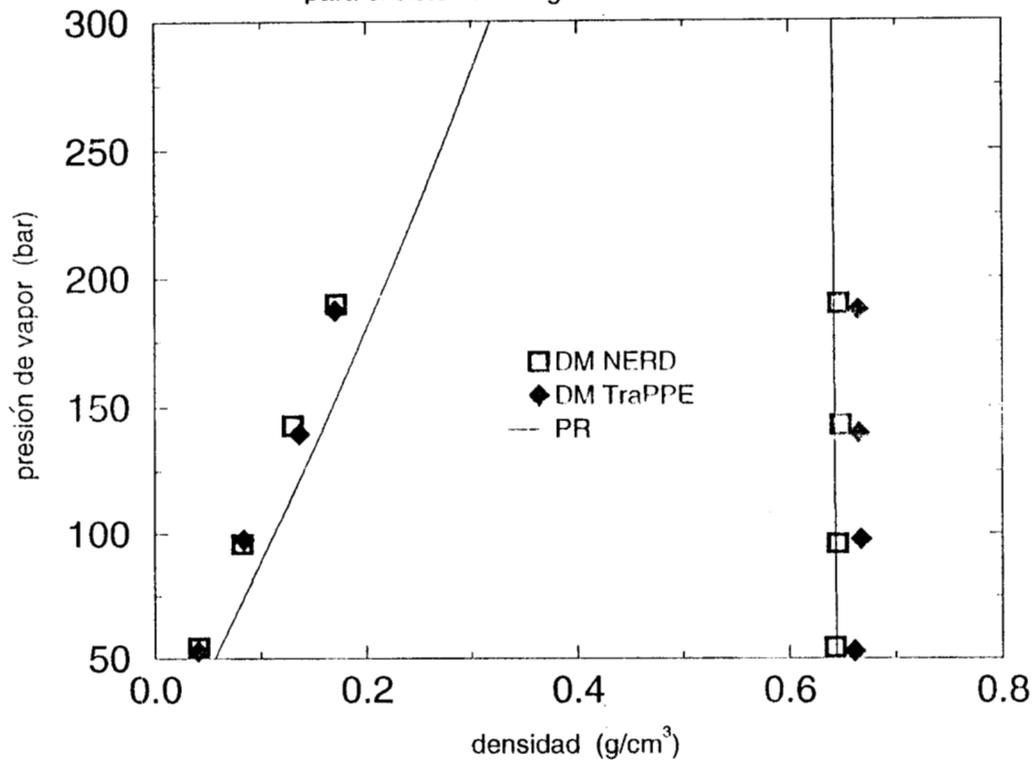


Figura 4.23 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-heptano a 305.45 K

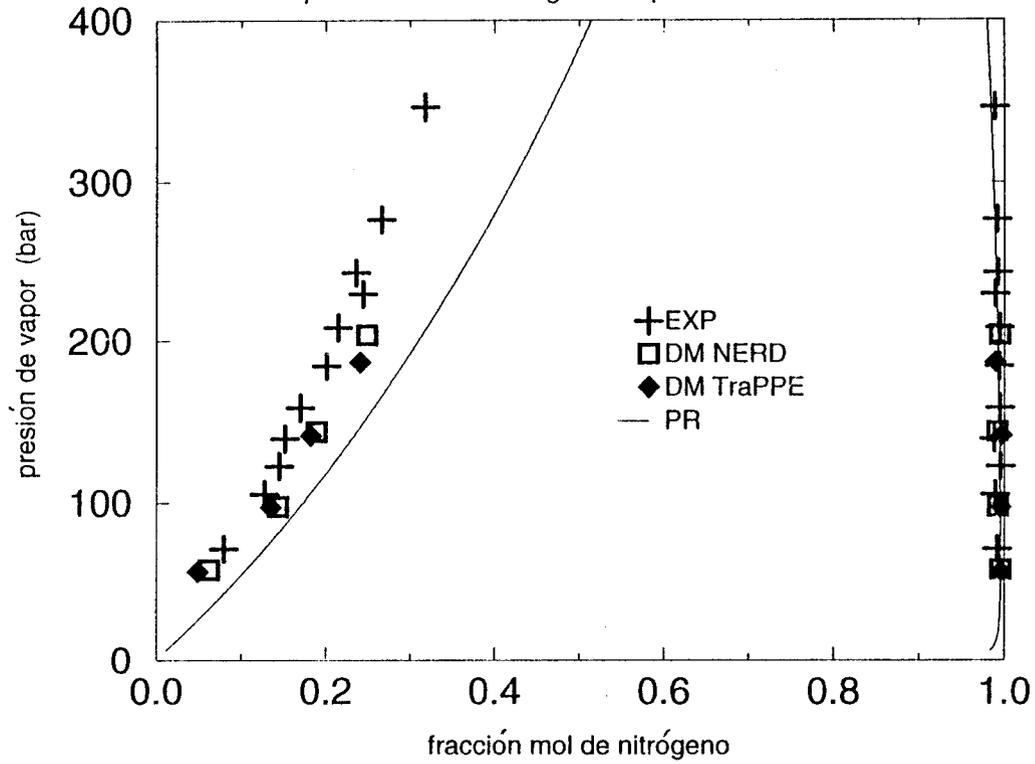


Figura 4.24 Diagrama de coexistencia presión-densidad para el sistema nitrógeno-heptano a 305.45 K

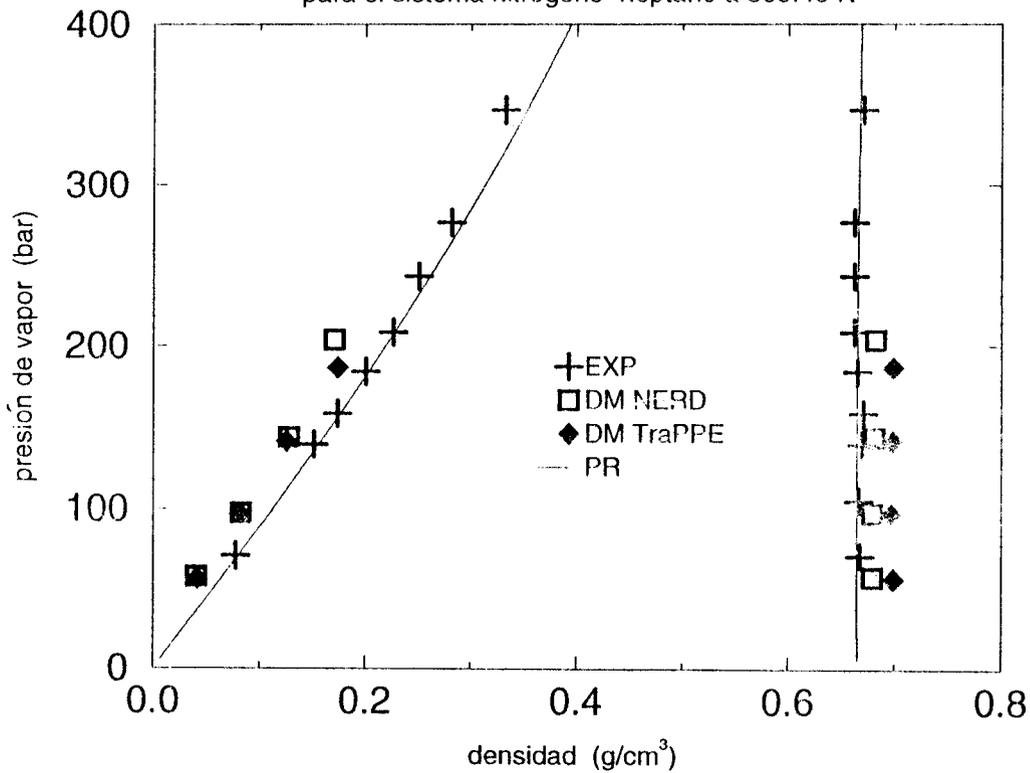


Figura 4.25 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema nitrógeno-decano a 310.93 K

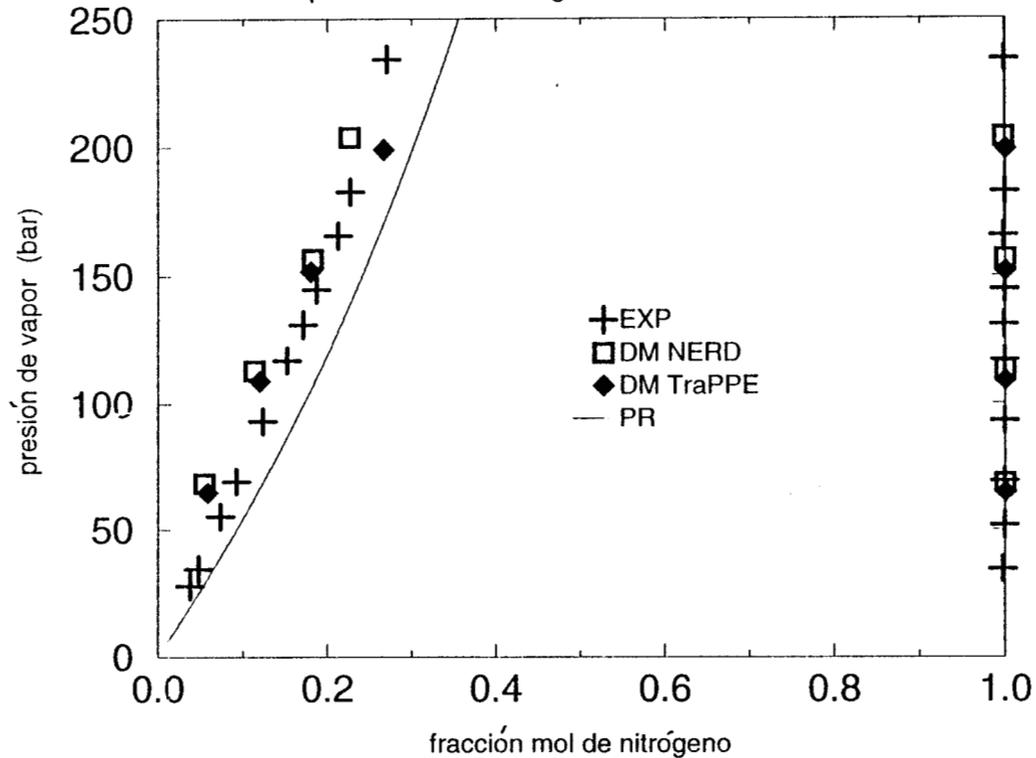
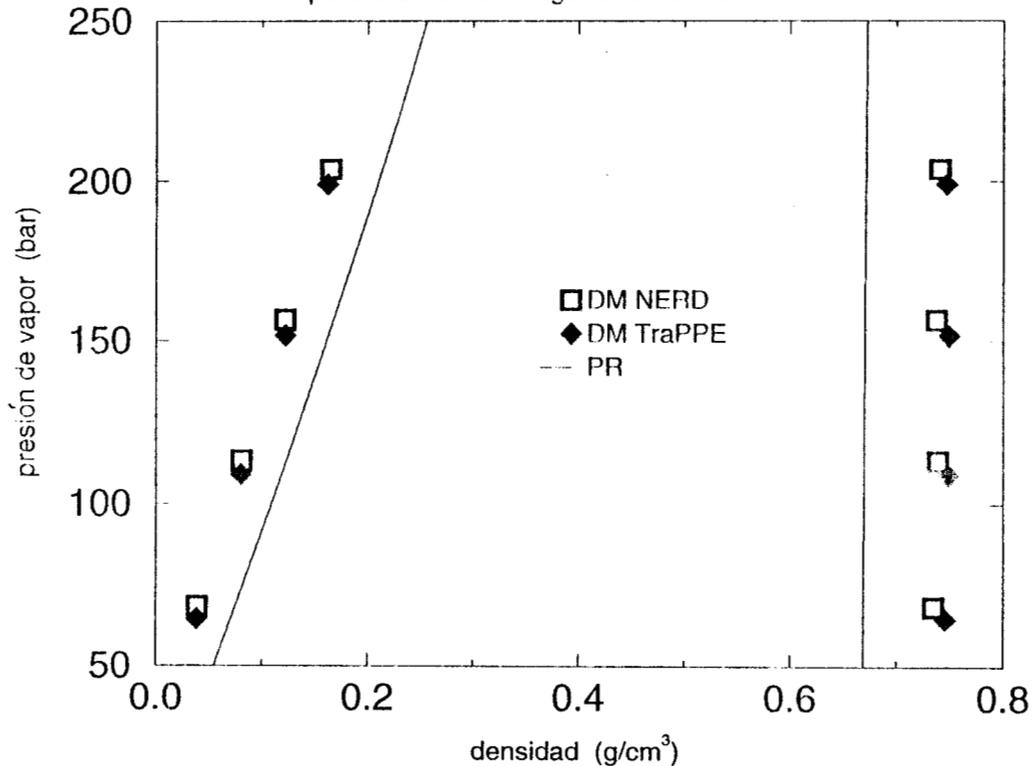


Figura 4.26 Diagrama de coexistencia presión-densidad para el sistema nitrógeno-decano a 310.93 K



En los diagramas de presión-composición presentados, observamos que en la rama del líquido los dos modelos de alcano producen resultados que concuerdan regularmente con los resultados experimentales, el máximo error relativo es del 25 % en las composiciones en el diagrama nitrógeno-hexano, no se puede hablar de una tendencia acerca de las desviaciones. PR subestima las concentraciones en el líquido, y esta tendencia se acentúa conforme aumenta el número de carbonos en el alcano, llegando a producir errores relativos del 48 %.

En la rama del vapor a excepción del sistema nitrógeno-metano los dos modelos producen resultados que concuerdan muy bien con los resultados experimentales. En el sistema nitrógeno-metano las composiciones del vapor que resultan de la simulación están por debajo de los resultados experimentales, el máximo error relativo es del -12 % en este sistema. A partir del sistema nitrógeno-pentano hasta nitrógeno-decano las composiciones de vapor de los sistemas estudiados son prácticamente nitrógeno puro. Los resultados producidos por PR sobrestiman las concentraciones del vapor con respecto a los resultados experimentales, siendo esto más grave en el sistema nitrógeno-metano y nitrógeno-etano, produciendo errores relativos del 37 y 9 % respectivamente. Para sistemas desde nitrógeno-pentano hasta nitrógeno-decano PR produce resultados que concuerdan bien con los resultados experimentales. Para el sistema nitrógeno-butano los métodos de DM y MCEG producen prácticamente los mismos resultados, aunque MCEG produce resultados más cerca del punto crítico.

Los diagramas de presión-densidad se construyeron solamente para sistemas a partir del nitrógeno-butano hasta nitrógeno-decano, pero solo existe información experimental para nitrógeno-butano, nitrógeno-pentano y nitrógeno-decano. En la rama del vapor del sistema nitrógeno-butano los resultados de simulaciones usando los métodos de DM y MCEG producen los mismos resultados, y estos concuerdan bien con los resultados experimentales. Para los sistemas nitrógeno-pentano y nitrógeno-heptano los resultados de simulación usando los dos modelos para el alcano producen los mismos resultados, estos resultados presentan una desviación positiva de los resultados experimentales, siendo el máximo error relativo en el sistema nitrógeno-heptano, el cual es del 25 %. En los demás sistemas las densidades del vapor son las mismas utilizando los dos modelos de alcano. PR produce resultados que concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Para los sistemas donde no existe información experimental, PR se desvía positivamente de los resultados de simulación.

En la rama del líquido del sistema nitrógeno-butano los métodos de DM y MCEG producen los mismos resultados, los cuales concuerdan bien con los resultados experimentales. A 339.40 K los resultados de PR presentan errores relativos del 3 % en la densidad del líquido, mientras que a 380.2 tiene errores relativos del 5 %. En los sistemas desde nitrógeno-pentano hasta nitrógeno-decano los dos modelos de alcano producen resultados de simulación diferentes, los resultados del modelo TraPPE en general son mayores que los del modelo NERD, y los resultados del modelo NERD se acercan más a los resultados experimentales. Los resultados de PR concuerdan bien con los resultados experimentales en el sistema nitrógeno-heptano, pero en el sistema nitrógeno-pentano el modelo NERD se ajusta mejor. Para el sistema nitrógeno-hexano los resultados de PR y de simulación utilizando el modelo NERD son los mismos, pero en el sistema nitrógeno-decano PR difiere significativamente de los resultados de simulación. La máxima desviación en todos los métodos es de menos del 5 % en la rama del líquido.

Figura 4.27 Tensión superficial del sistema nitrógeno-butano a 339.40 K

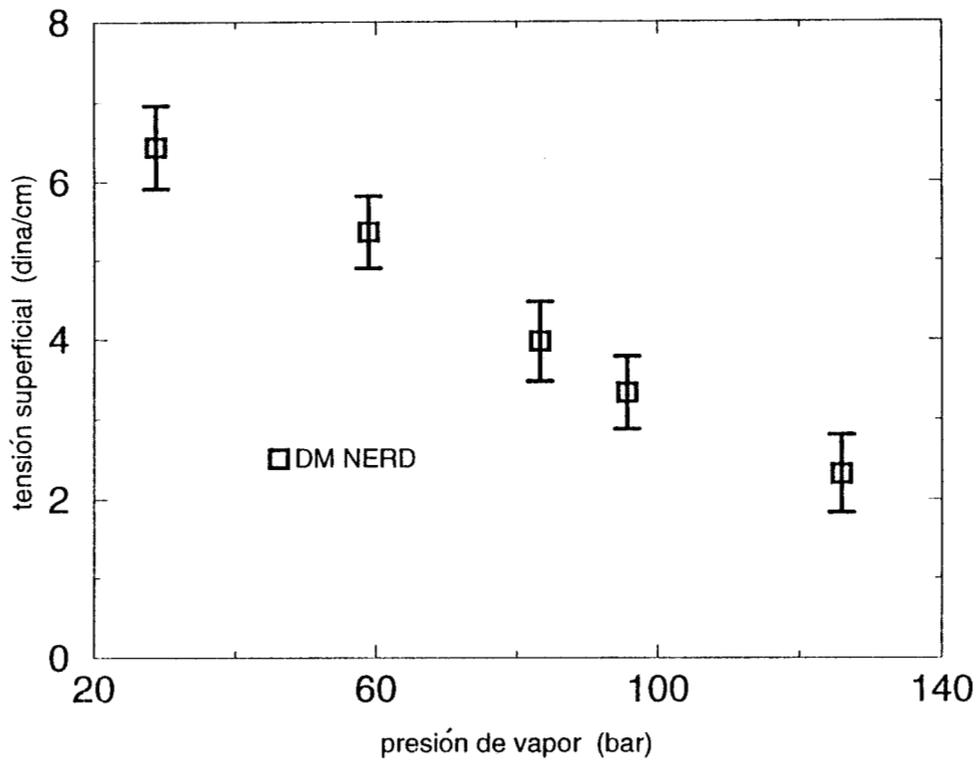


Figura 4.28 Tensión superficial del sistema nitrógeno-pentano a 277.42 K

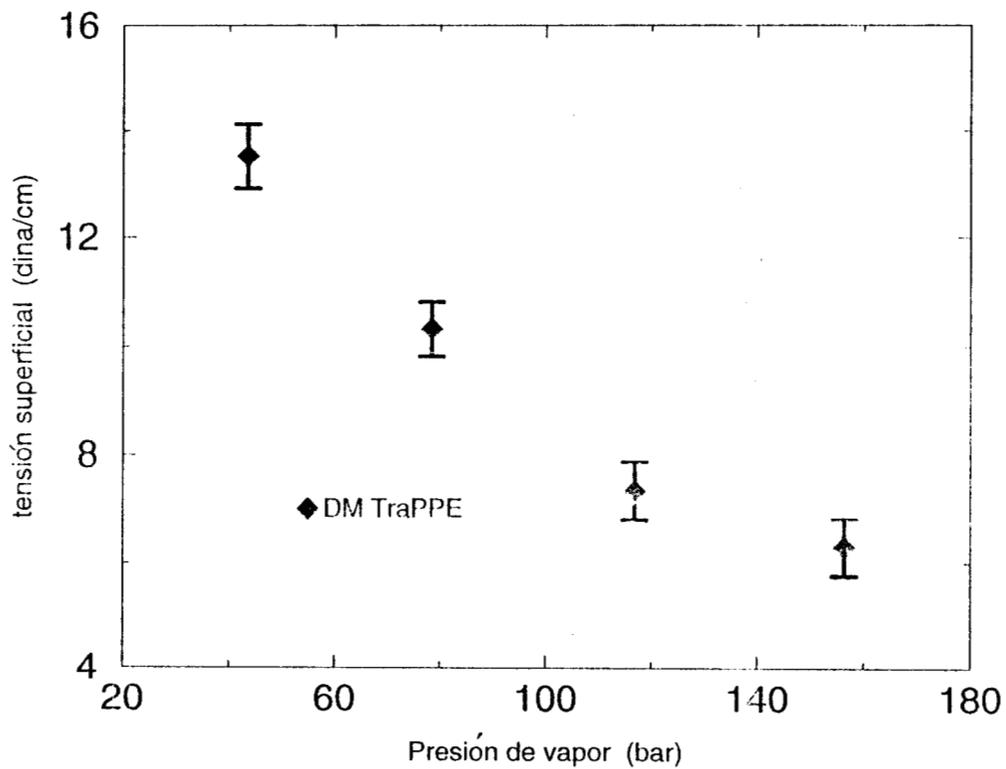


Figura 4.29 Tensión superficial del sistema nitrógeno–hexano a 310.93 K

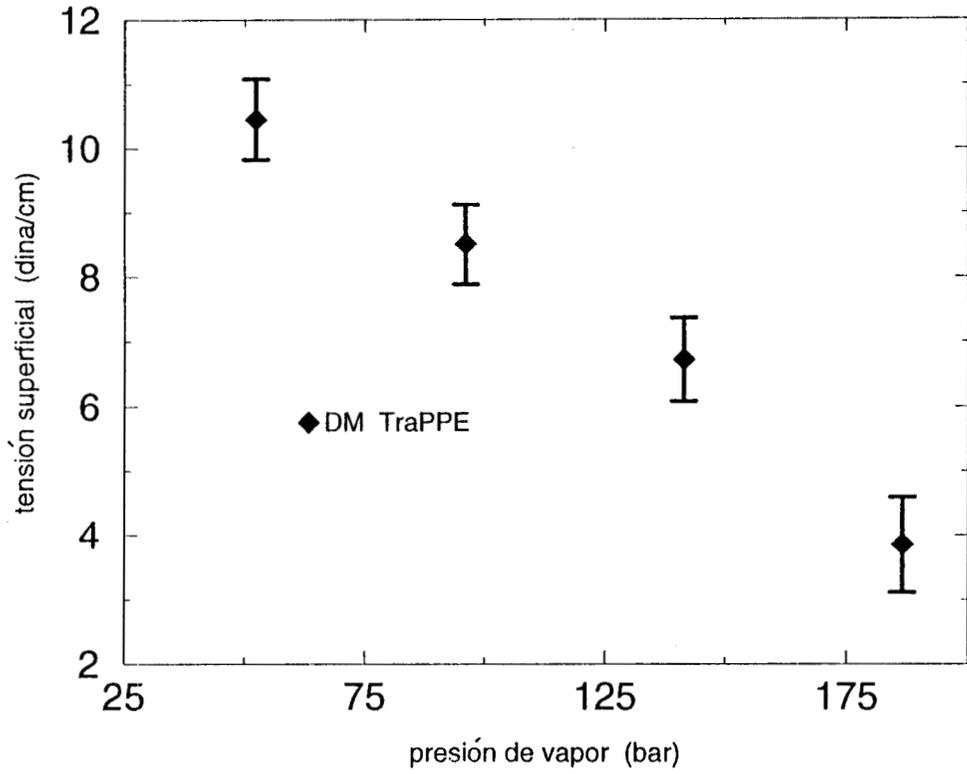


Figura 4.30 Tensión superficial del sistema nitrógeno–heptano a 305.45 K

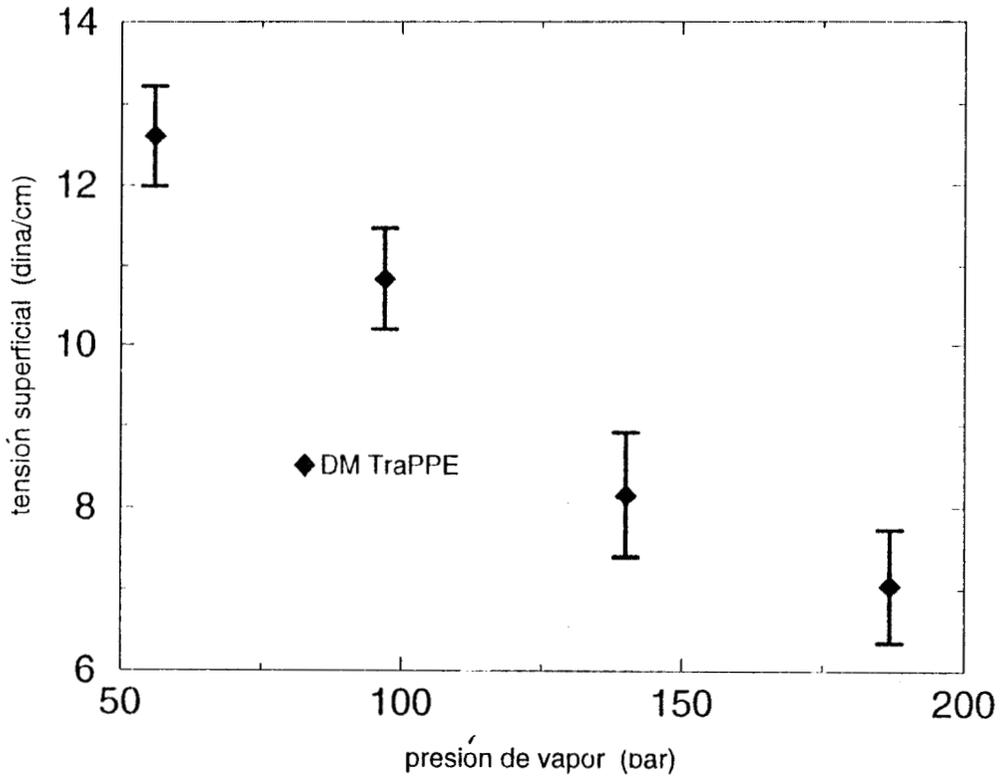
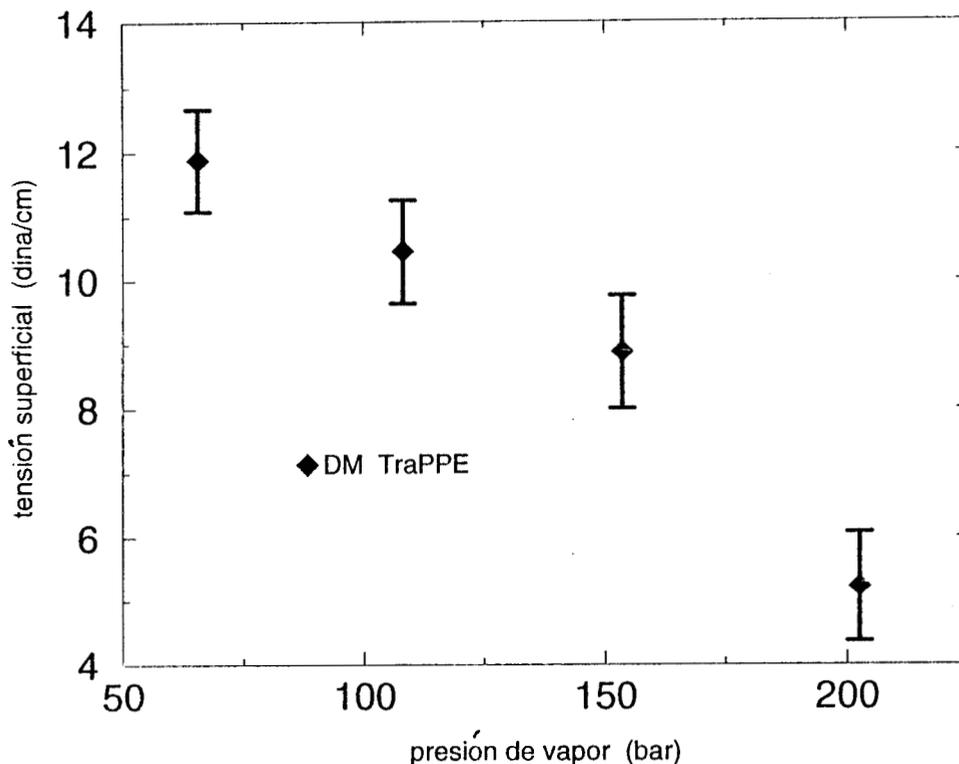


Figura 4.31 Tensión superficial del sistema nitrógeno-decano a 310.93 K



Nuestros resultados de simulación usando DM para la tensión superficial en función de la presión de vapor son mostrados en las figuras 4.27 (nitrógeno-butano), 4.28 (nitrógeno-pentano), 4.29 (nitrógeno-hexano), 4.30 (nitrógeno-heptano), y 4.31 (nitrógeno-decano). No se encontró información experimental para poder comparar nuestros resultados experimentales, pero en el artículo de Thomas et al [4.16] se reportan tensiones superficiales experimentales para mezclas de nitrógeno-aceite crudo, del orden de las reportadas en los sistemas estudiados.

De nuestros resultados mostrados se observa una tendencia común, conforme aumenta la presión de vapor la tensión superficial disminuye prácticamente en forma lineal, a excepción del último dato con presión de vapor más alta.

4.3.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

4.3.2.1 SISTEMA NITRÓGENO-BUTANO.

Se simuló el sistema en fase líquida con el método de DM a 339.40 K y se obtuvo el coeficiente de autodifusión del nitrógeno en la mezcla, y el coeficiente de viscosidad de la mezcla a diferentes densidades. Se utilizó el modelo NERD para el butano. Los resultados aparecen en la tabla 4.7. $D_{\text{Nitrogeno}}$ y η son los coeficientes de autodifusión del nitrógeno y de viscosidad respectivamente.

Tabla 4.7 Resultados de simulación del coeficientes de autodifusión y viscosidad para el sistema nitrógeno-butano.

Densidad g/cm ³	$D_{\text{Nitrogeno}}$ 10 ⁻⁴ cm ² /s	η 10 ⁻³ g/cm s
0.6303	1.8170	1.2111
0.7415	1.0941	2.0335
0.8527	0.6334	4.7371
0.9639	0.3621	11.7780
1.0752	0.2353	

El coeficiente de autodifusión se obtuvo por medio de la ecuación (2.69) y el coeficiente de viscosidad por medio de la ecuación (2.72). En la figura 4.32 aparecen las FACVN para el nitrógeno a 0.6303 y 0.8527 g/cm³, alrededor de 2.0 ps las FACVN tiende a cero. A medida que aumenta la densidad las FACVN llegan a tomar valores negativos, lo cual indica que las partículas están teniendo mas colisiones y sus velocidades cambian de dirección en tiempos de correlación sucesivos. En la figura 4.33 aparecen los coeficientes de autodifusión para el nitrógeno en función de la densidad del sistema, a medida que aumenta la densidad, el coeficiente de autodifusión disminuye. No se encontraron resultados experimentales para comparar nuestros resultados de simulación.

En el trabajo de Thomas et al [4.16] se reporta un coeficiente de difusión de 1.0×10^{-4} cm²/seg dentro del campo petrolero de Ekofisk, el cual se encuentra a 400.00 K y 275.78 bar. Este resultado experimental cae en la gama de resultados obtenidos para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K.

En la figura 4.34 aparecen las FACTPN para el sistema nitrógeno-butano a 0.6303 y 0.8527 g/cm³, alrededor de 2.0 ps las FACTPN tiende a cero. En la figura 4.35 aparecen los coeficientes de viscosidad del sistema nitrógeno-butano en función de la densidad del sistema, a medida que aumenta la densidad, el coeficiente de viscosidad aumenta. No se encontraron resultados experimentales con los cuales comparar nuestros resultados de simulación, pero por analogía con otros sistemas nos parece que nuestros resultados son correctos.

Figura 4.32 Funciones de autocorrelación normalizadas de velocidades para el nitrógeno en el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K y $x_{N_2}=0.5000$

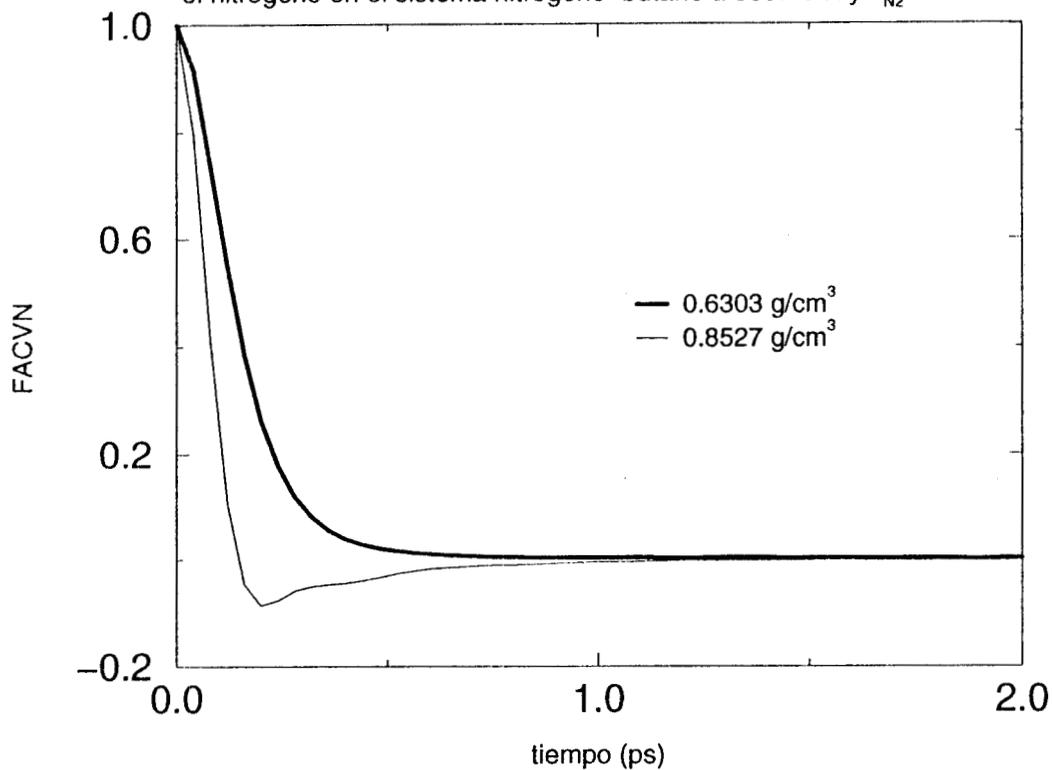


Figura 4.33 Coeficientes de autodifusión para el nitrógeno en el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K y $x_{N_2}=0.5000$

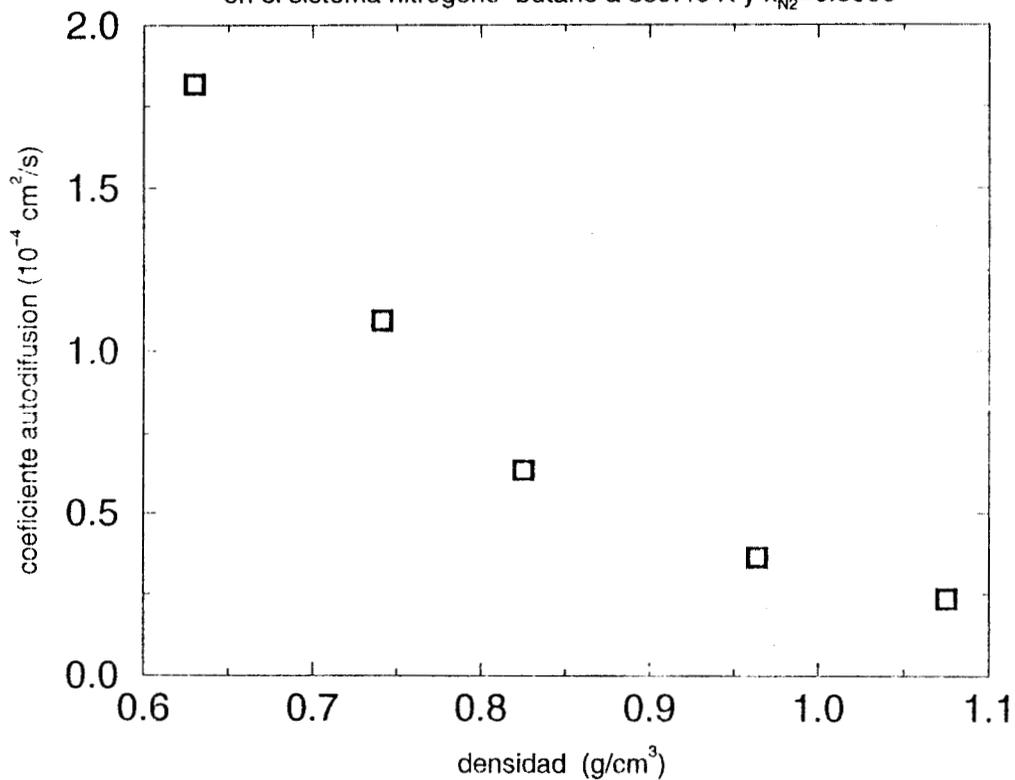


Figura 4.34 Funciones de autocorrelación normalizadas de los elementos no diagonales del tensor de presión para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K y $x_{N_2}=0.5000$

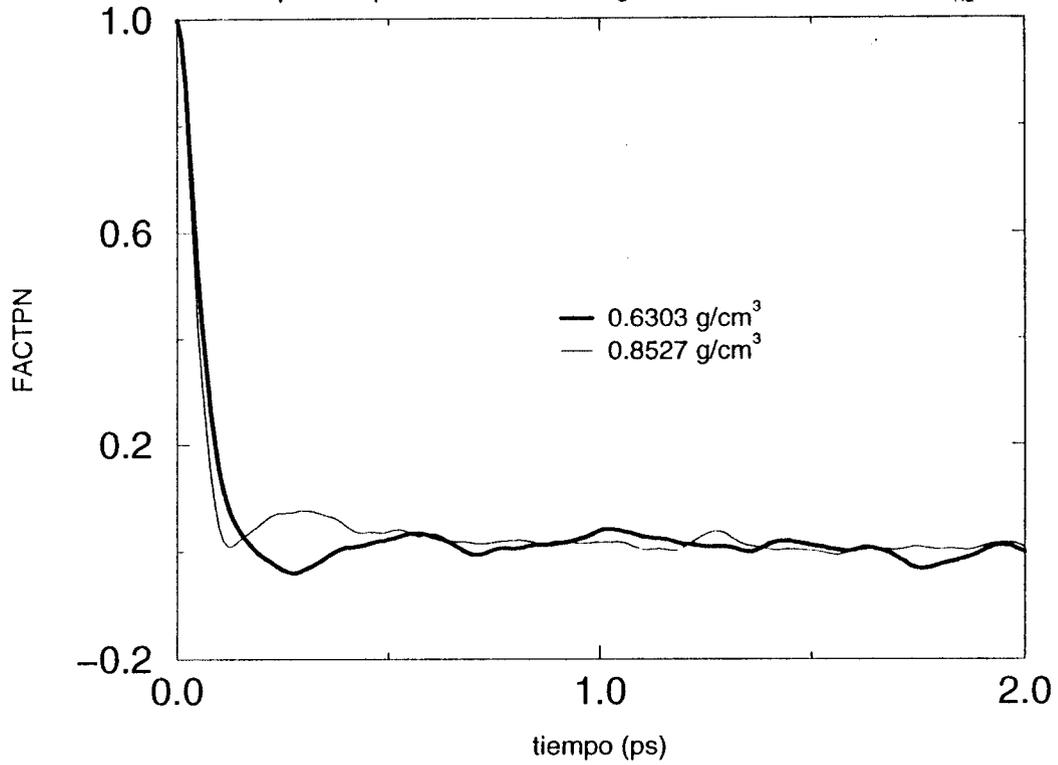
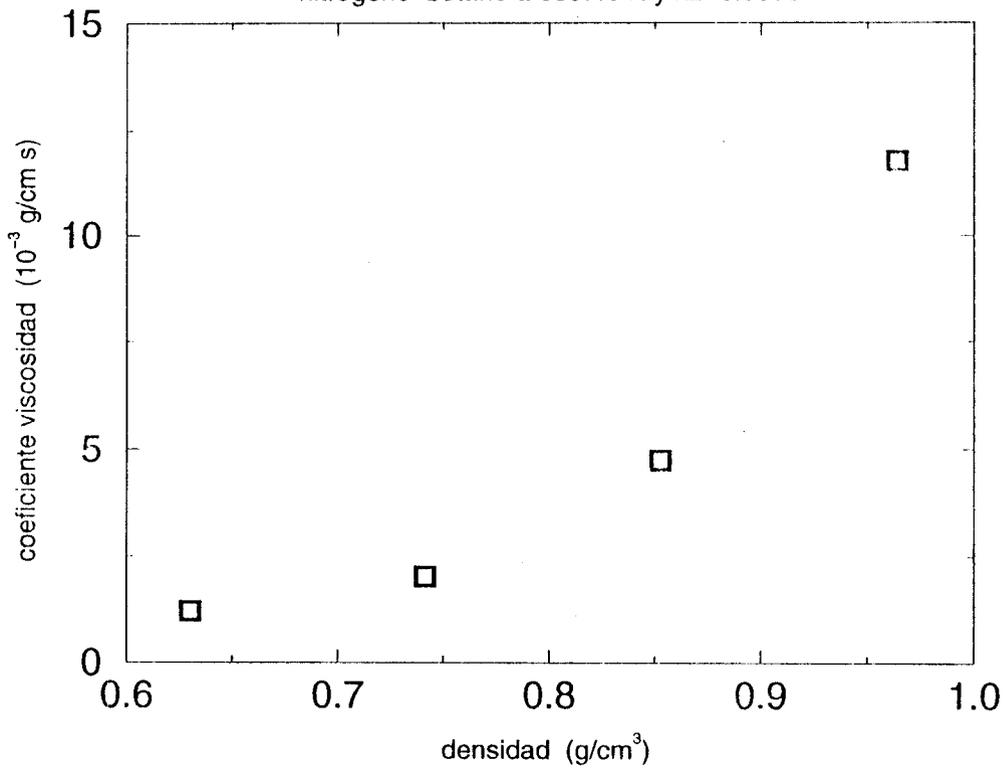


Figura 4.35 Coeficiente de viscosidad para el sistema nitrógeno-butano a 339.40 K y $x_2=0.5000$



4.3.2.2 SISTEMA NITRÓGENO -DECANO.

Se simuló el sistema en fase líquida a 343.15 K usando el método de DM, y se obtuvieron los coeficientes de autodifusión del nitrógeno y del decano en la mezcla a dos concentraciones y diferentes densidades. Se utilizó el modelo NERD. En la tabla 4.8 aparecen los resultados.

Tabla 4.8 Resultados de simulación de los coeficientes de autodifusión de los componentes del sistema nitrógeno-decano.

x_{N_2}	ρ_L g/cm ³	$D_{NITROGENO}$ 10 ⁻⁴ cm ² /s	D_{DECANO} 10 ⁻⁵ cm ² /s
0.80	0.6	2.6025	7.4573
0.80	0.7	1.6771	5.9567
0.80	0.8	1.0802	3.7354
0.80	0.9	0.6559	2.1400
0.80	1.0	0.3630	1.0665
0.88	0.6	2.5013	8.8106
0.88	0.7	2.1029	6.1557
0.88	0.8	1.2008	4.3237
0.88	0.9	0.6954	2.5657
0.88	1.0	0.4336	1.5460

En las figuras 4.36 y 4.37 aparecen las FACVN para el sistema nitrógeno-decano a 0.6 y 1.0 g/cm³ ($x_{N_2}=0.8842$ y $x_{N_2}=0.8000$ respectivamente), se observa que las FACVN se estabilizan en cero alrededor de 5.0 ps, en comparación con los 2.0 ps que se necesitaban para el sistema nitrógeno-butano. Además conforme aumenta la densidad las FACVN llegan a tomar valores negativos, lo cual se debe a que a mayor densidad la velocidad de las partículas toma valores contrarios para tiempos de correlación sucesivos. El decano es una partícula más pesada que el nitrógeno, por lo tanto la velocidad de sus partículas debe cambiar menos que las del nitrógeno, esto implica que la correlación entre las partículas de decano debe ser mayor que las del nitrógeno para los mismos tiempos de correlación sucesivos, esto también se ve en las funciones de autocorrelación de las figuras 4.36 y 4.37.

En las figuras 4.38 y 4.39 aparecen los coeficientes de autodifusión del nitrógeno y del decano en función de la densidad del sistema, a las dos composiciones. Se observa que el coeficiente para el decano es menor que el del nitrógeno, y los dos coeficientes disminuyen al aumentar la densidad del sistema. No se encontraron resultados experimentales para poder comparar nuestros resultados, pero el valor experimental mencionado en los resultados del sistema nitrógeno-butano también cae dentro del intervalo de resultados reportados para este sistema.

Figura 4.36 Funciones de autocorrelación normalizadas de velocidades para el sistema nitrógeno-decano a 343.15 K y $x_{N_2}=0.8842$

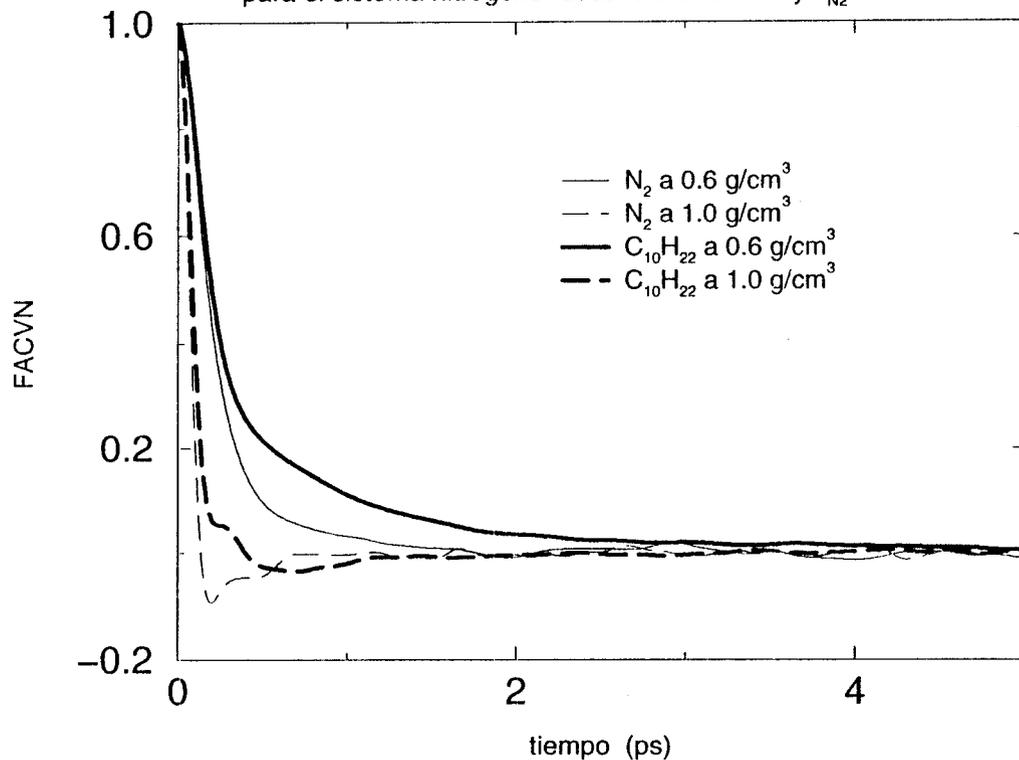


Figura 4.37 Funciones de autocorrelación normalizadas de velocidades para el sistema nitrógeno-decano a 343.15 K y $x_{N_2}=0.8000$

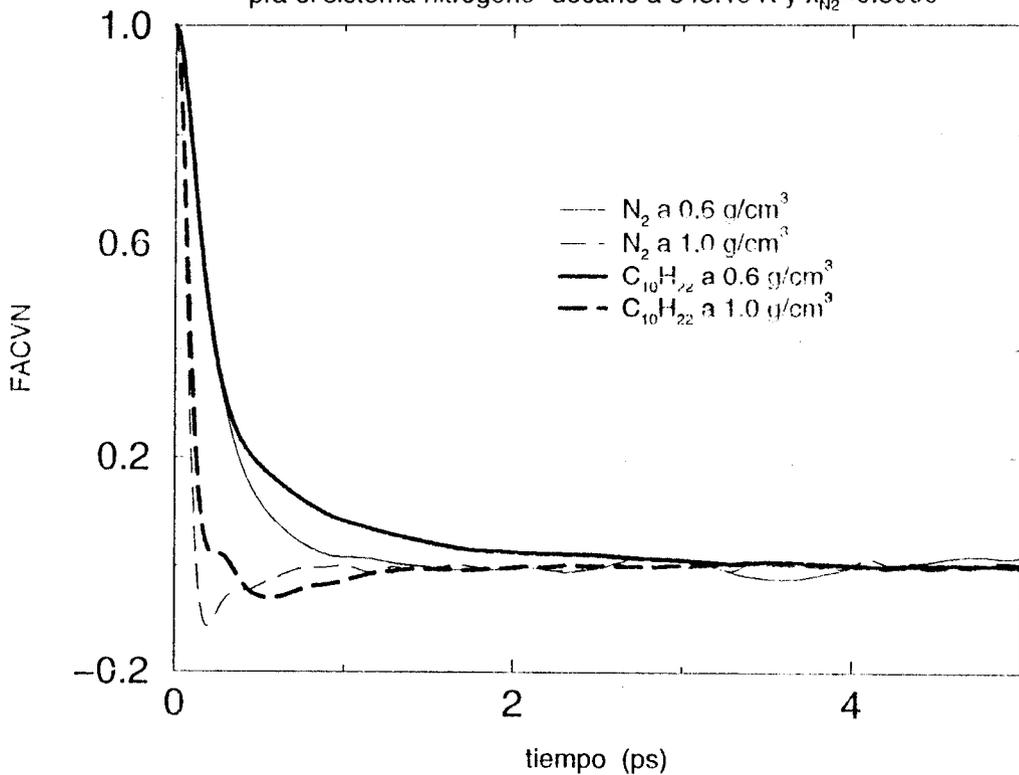


Figura 4.38 Coeficientes de autodifusión para los componentes del sistema nitrógeno-decano a 343.15 K y $x_{N_2}=0.8842$

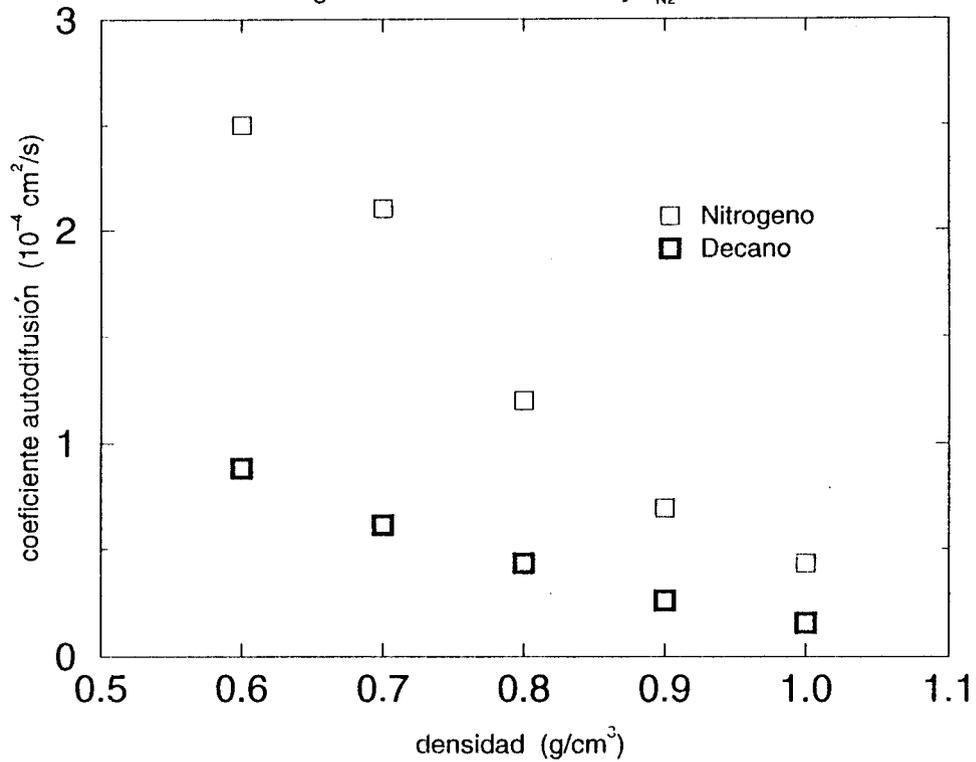
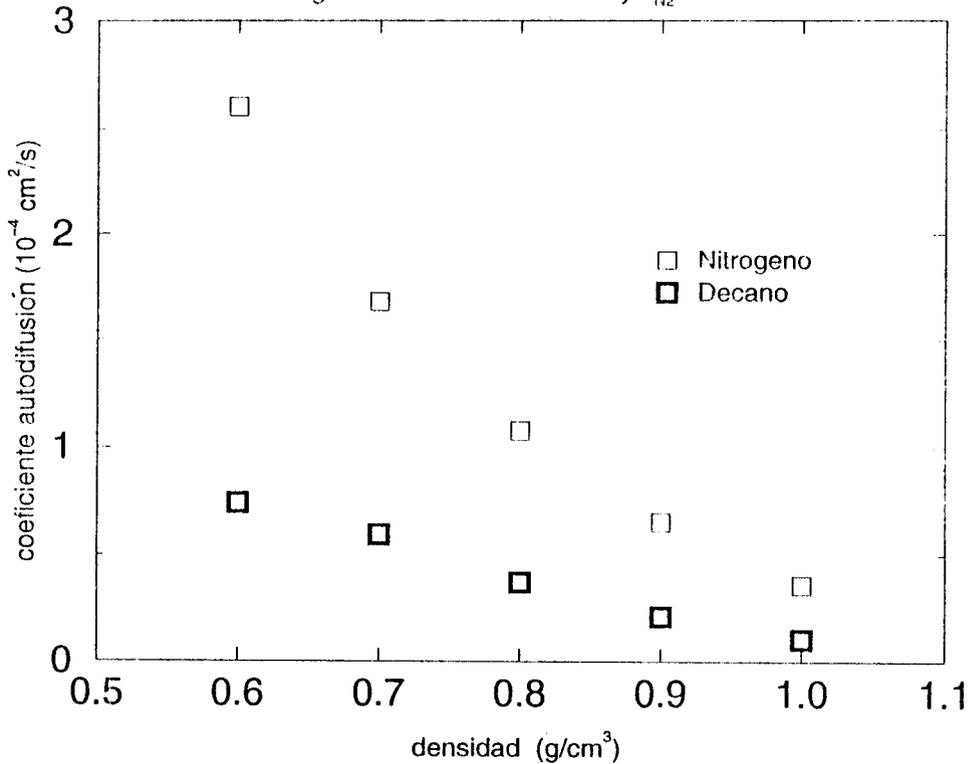


Figura 4.39 Coeficientes de autodifusión para los componentes del sistema nitrógeno-decano a 343.15 K y $x_{N_2}=0.8000$



Calculamos puntos de los diagramas de coexistencia (presión-composición y presión-densidad) para sistemas binarios nitrógeno-alcano (metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano y decano). Los puntos obtenidos en general concuerdan bien con los resultados experimentales. De esta forma validamos el potencial de interacción tanto para nitrógeno como para alcanos. Además calculamos propiedades como la tensión superficial y los coeficientes de autodifusión y viscosidad.

4.4 BIBLIOGRAFÍA.

- [4.1] Cheung P.S.Y., y Fowles J.G., The Properties of Liquid Nitrogen IV. A Computer Simulation, *Molec. Phys.*, 1975, Vol. 30., pag. 921.
- [4.2] Smit B., Karaborni S., y Siepmann J.I., Computer Simulations of Vapor-Liquid Phase Equilibria of n-Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 1995, Vol. 102, pag. 2126.
- [4.3] Martin M.G., y Siepmann J.I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, Vol. 102, pag. 2569.
- [4.4] Shyamal K.N., Escobedo F.A., de Pablo J.J., On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibria for Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 1998, Vol. 108 pag. 9905.
- [4.5] Shymoyanagita A., Itagaki N., Sato A., y Susuki M., Surface Tension of Liquid N₂ near the Liquid-Vapor Critical Point, *Physica B.*, 1990, Vol. 165-166, pag. 165.
- [4.6] Nowak P., Kleinrahm R., y Wagner W., Measurement and Correlation of the (ρ , ρ , T) relation of nitrogen II. Saturated-Liquid and Saturated-Vapor Densities and the Vapor Pressures along the entire Coexistence Curve, *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, Vol. 29, pag. 1157.
- [4.7] Diller D.E., Measurements of the Viscosity of Compressed gaseous and Liquid Nitrogen, *Physica A*, Vol. 119A, pag. 92.
- [4.8] Stryjek R., Chappellear P.S., y Kobayashi R., Low-Temperature Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Methane System, *J. Chem. Eng. Data.*, 1974, Vol. 19, pag. 334.
- [4.9] Gupta M.K., Gardner G.C., Hegarty M.J., y Kidnay A.J., Liquid-Vapor Equilibria for the N₂ + C₂H₄ + C₂H₆ System from 260 to 280 K, *J. Chem. Eng. Data.* 1980, Vol. 25, pag. 313.
- [4.10] Grauso L, Fredenslund A., y Mollerup J. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Systems C₂H₆ + N₂, C₂H₄ + N₂, C₃H₈ + N₂, and C₃H₆ + N₂, *Fluid Pha. Equil.*, 1977, Vol. 1, pag. 13.
- [4.11] Malewski M.K.F., Sandler S.I., High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of the Binary Mixtures Nitrogen + n-Butane and Argon + n-Butane, *J. Chem. Eng. Data.*, 1989, Vol. 34, pag. 424.
- [4.12] Kaira H., Robinson D.B., y Besserer G.J., The Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-n-Pentane System, *J. Chem. Eng. Data.* 1977, Vol. 22, pag. 215.
- [4.13] Poston R.S., y McKetta J.J., Vapor-Liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System, *J. Chem. Eng. Data.* 1966, Vol. 11, pag. 364.
- [4.14] Legret D., Richon D., y Renon H., Vapor-Liquid Equilibria up to 100 MPa : A new Apparatus, *A.I.C.H.E. J.*, 1981, Vol. 27, pag. 203.
- [4.15] Azarnoosh A., y McKetta J.J. Nitrogen-n-Decane System in the Two-Phase Region, *J. Chem. Eng. Data.* 1963, Vol. 8, pag. 494.
- [4.16] Thomas L.K., Dixon T.N., Pierson R.G., Hermansen J., Ekofisk Nitrogen Injection, SPE Formation Evaluation, 1991, Vol. 6, pag. 151.

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

1.- Con este proyecto se desarrollo la metodología de simulación molecular para estudiar mezclas de compuestos no polares como las mezclas de nitrógeno e hidrocarburos, tanto en fase condensada homogénea como en el equilibrio líquido-vapor a temperaturas y presiones elevadas. Con la metodología desarrollada es posible obtener propiedades termodinámicas y de transporte.

2.- Como una etapa inicial generamos nuevos parámetros para el potencial de Lennard-Jones para la interacciones nitrógeno-nitrógeno, que reproducen las propiedades experimentales de este, como las densidades de coexistencia líquido-vapor, tensión superficial, y presión de vapor, en el intervalo de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico. Con este nuevo potencial también se reproduce el coeficiente de viscosidad en fase líquida.

3.- Al estudiar la coexistencia líquido-vapor del sistema nitrógeno-butano con los métodos de Dinámica Molecular y Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs, vemos que ambos métodos producen los mismos resultados.

4.- Los diagramas presión-composición y presión-densidad construidos de los resultados de simulación, reproducen razonablemente bien los resultados experimentales existentes para mezclas de nitrógeno con hidrocarburos que contienen desde uno hasta diez átomos de carbono en su estructura.

5.- Las mezclas de nitrógeno e hidrocarburos estudiadas en el equilibrio líquido-vapor, contienen principalmente nitrógeno en su fase vapor, la fase líquida contiene principalmente hidrocarburo, y nitrógeno en menor concentración que en la fase vapor. En la mayoría de los sistemas a temperaturas bajas se observa una pequeña capa de adsorción de moléculas de nitrógeno en la interface líquido-vapor. Debido a que la temperatura experimental de los sistemas simulados es diferente para cada sistema, no podemos realizar conclusiones acerca de la dependencia de este fenómeno con el tamaño del hidrocarburo, o de la temperatura del sistema.

6.- Los diagramas construidos con la información de la simulación reproducen mejor los resultados en los diagramas presión-composición con respecto a los resultados obtenidos con la ecuación de Peng-Robinson sin parámetros ajustados. En general los resultados de la ecuación de Peng-Robinson subestiman la presión de vapor en la fase líquida. Sin embargo en el diagrama presión-densidad los resultados de la ecuación de Peng-Robinson reproducen mejor los resultados experimentales. Los resultados de simulación en este caso sobrestiman la presión de vapor a presiones altas.

7.- El conjunto de parámetros NERD y TraPPE utilizados para simular los hidrocarburos en las mezclas con nitrógeno producen esencialmente los mismos resultados en la fase vapor. En la fase líquida del diagrama presión-composición también los dos conjuntos de parámetros producen los mismos resultados, pero en el diagrama presión-densidad la densidad del líquido es mayor en TraPPE que en NERD. En ambos casos las densidades experimentales son menores a los resultados de simulación.

8.- Los resultados de tensión superficial obtenidos en la simulación molecular de las mezclas entre nitrógeno e hidrocarburos de hasta 10 átomos de carbono presentan la misma tendencia a disminuir la tensión superficial conforme aumenta la presión de vapor del sistema. Los resultados de simulación tienen el mismo orden de magnitud que los resultados experimentales obtenidos para mezclas entre nitrógeno y aceite del subsuelo. Los sistemas nitrógeno-hexano y nitrógeno-decano se simularon a la misma temperatura, comparando estos dos sistemas vemos que a presiones bajas la tensión superficial aumenta en un 15 % entre un sistema y otro.

9.- En los sistemas nitrógeno-butano y nitrógeno-decano se obtuvieron los coeficientes de autodifusión en temperaturas similares a las encontrados bajo condiciones de extracción de petróleo. El coeficiente de autodifusión de nitrógeno disminuye al aumentar la densidad del líquido. En el caso del sistema con decano, a bajas densidades el coeficiente de autodifusión de nitrógeno es 3.5 veces mayor que la del decano, mientras que a densidades altas es 3 veces mayor. El coeficiente de autodifusión del nitrógeno disminuye un 90 % al pasar de una mezcla con densidad de 0.6 g/cm^3 a otra de 1.0 g/cm^3 . No se encontraron resultados experimentales con los cuales poder comparar las predicciones de simulación molecular. Sin embargo los resultados del coeficiente de autodifusión tienen el mismo orden de magnitud que el reportado para la mezcla de nitrógeno con aceite del subsuelo.

10.- Se obtuvo el coeficiente de viscosidad para la mezcla de nitrógeno con butano en fase líquida. Este coeficiente aumenta monotonamente conforme aumenta la densidad del líquido.

11.- La metodología usada en este trabajo se puede aplicar a mezclas de nitrógeno con hidrocarburos con mayor número de carbonos. Sin embargo no se realizaron estudios con hidrocarburos mayores debido a la falta de información experimental que orientara esta investigación.

12.- Los estudios de este trabajo indican que los métodos de simulación pueden aportar información valiosa en el conocimiento de las propiedades de las mezclas de nitrógeno con hidrocarburos.

Para continuar con este estudio sería conveniente tomar en cuenta los siguientes puntos :

a) Representar mejor al crudo : el petróleo esta compuesto por una variedad de hidrocarburos de tamaños ligeros y medianos, tales como ácido sulfhídrico, bióxido de carbono, nitrógeno, e hidrocarburos desde metano hasta nonadecanos, tanto lineales como ramificados.

b) Mejorar el modelo de potencial para los hidrocarburos : la simulación reproduce bien los resultados experimentales a presiones bajas y moderadas, pero no así a presiones altas, esto se puede deber a que los modelos actuales fueron ajustados en la región de coexistencia líquido-vapor de los componentes puros, dicha región se encuentra a presiones bajas.

c) Dinámica molecular en el ensamble NPT : extender el método de dinámica molecular para estudiar las mezclas a presión normal constante, especialmente para tres o mas componentes. Los resultados experimentales de mezclas multicomponentes generalmente se realizan a presión constante.

d) Trabajo experimental : colaborar con grupos experimentales para trabajar en la medición de propiedades tales como la tensión superficial y los coeficientes de transporte que nos permitan validar las predicciones hechas por la simulación.

e) Software : Mejorar la documentación de los programas de simulación, y paralelizar el código de dinámica molecular debido a que los hidrocarburos de tamaño grande requieren tiempos largos de simulación.

APÉNDICE I

PARÁMETROS DE SIMULACIÓN

Todos los sistemas se simularon usando el algoritmo SHAKE para mantener las distancias de enlace fijas.

a) Equilibrio líquido-vapor de nitrógeno puro.

Ensamble	NVT
Potencial	esféricamente truncado y ajustado
Incremento de tiempo, Δt	4 fseg
Dimensiones de la celda	$L_x=L_y=28.54 \text{ \AA}$ $L_z= 85.62 \text{ \AA}$
Radio de corte, r_c	14.2 \AA
Numero de moléculas	500
Rescalamiento de temperatura	cada 10 configuraciones
No. configuraciones fuera del equilibrio	50,000
No. configuraciones en el equilibrio	200,000

b) Propiedades de transporte de nitrógeno puro.

Ensamble	NVT
Potencial	esféricamente truncado y ajustado
Incremento de tiempo, Δt	1 fseg
Dimensión de un lado de la celda	9.17 a 10.60 \AA
Radio de corte, r_c	14.2 \AA
Numero de moléculas	500
Rescalamiento de temperatura	cada 10 configuraciones
No. configuraciones fuera del equilibrio	50,000
No. configuraciones en el equilibrio	150,000

c) Equilibrio líquido-vapor. Sistema nitrógeno-alcano.

Ensamble	NVT
Potencial	esféricamente truncado
Incremento de tiempo, Δt	5 fseg
Radio de corte, r_c	15.7 \AA
Rescalamiento de temperatura	Cada 10 configuraciones
No. configuraciones fuera del equilibrio	50,000
No. configuraciones en el equilibrio	400,000

Tabla I.1 Parámetros de simulación en equilibrio líquido-vapor de sistemas nitrógeno-alcano.

Sistema	Dimensiones de la celda Lx = Ly (Å)	Dimensiones de la celda Lz(Å)	Moléculas de nitrógeno	Moléculas de hidrocarburo
nitrógeno-metano	32.42	126.15	88, 176, 264	600
nitrógeno-etano	32.42	157.20	50, 250	600
nitrógeno-propano	32.42	157.20	160, 320, 480	500
nitrógeno-butano	32.42	209.27	75, 175, 275, 325, 425, 475	500
nitrógeno-pentano	32.42	220.08	160, 320, 480, 640	400
nitrógeno-hexano	32.42	220.08	160, 320, 480, 640	350
nitrógeno-heptano	32.42	220.08	160, 320, 480, 640	300
nitrógeno-decano	32.42	220.08	160, 320, 480, 640	200

d) Propiedades de transporte. Sistemas nitrógeno-alcano.

Ensamble	NVT
Potencial	esféricamente truncado y ajustado
Incremento de tiempo, Δt	1 fseg
Radio de corte, r_c	15.7 Å
Fracción mol de nitrógeno (moléculas de nitrógeno)	0.50 (432) 0.80 (100) 0.88 (100)
No. configuraciones fuera del equilibrio	50,000
No. configuraciones en el equilibrio	200,000

APÉNDICE II

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parámetro de la ecuación de Peng-Robinson
a_i	Aceleración de la partícula i
b	Parámetro de la ecuación de Peng-Robinson
b_0	Distancia de enlace de equilibrio
c	Concentración
CH_4	Metano
C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C_4H_{10}	Butano
C_5H_{12}	Pentano
C_6H_{14}	Hexano
C_7H_{16}	Heptano
C_8H_{18}	Octano
C_9H_{20}	Nonano
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Decano
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodecano
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hexadecano
D	Coefficiente de Difusión
E_K	Energía cinética
E_P	Energía Potencial
E_T	Energía total
F_i	Fuerza sobre la partícula i
G_i	Fuerza restauradora sobre la partícula i
h	Constante de Plank
j	Flux de masa
k_B	Constante de Boltzmann
k_D	Constante de fuerza de la distancia de enlace
k_0	Constante de fuerza del ángulo de valencia
Lx	Dimensión de la celda en la dirección x
m_i	Masa de la partícula i
M_i	Masa molecular del componente i
N	Numero de partículas
N_A	Numero de Avogadro
N_C	Numero de restricciones
N_2	Nitrógeno
p_i	momento de la partícula i
P	Presión
P_c	Presión crítica
P_{LA}	Presión de largo alcance
P_N	Presión normal
P_T	Presión tangencial
r_i	Vector de posición de la partícula i

r_{ij}	Distancia entre las partículas i y j
R	Constante de los gases
t	tiempo
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reducida
V	Volumen
v_i	Velocidad de la partícula i
x_i	Fracción mol del componente i en el líquido
y_i	Fracción mol del componente i en el vapor
z	Coordenada z de la celda de simulación
Z	Factor de compresibilidad

Δt	Incremento de tiempo
ΔT	Incremento de temperatura
α, β	Coordenada x, y , ó z
ϵ_{ij}	Parámetro del potencial de Lennard-Jones
ϕ_i	Fugacidad del componente i
ϕ_{ijkl}	Ángulo diedro
γ	Tensión superficial
γ_{LA}	Tensión superficial de largo alcance
η	Coefficiente de viscosidad
ν	Frecuencia de onda
θ_0	Ángulo de enlace de equilibrio
θ_{ijk}	Ángulo de Valencia
ρ_l	Densidad de líquido
ρ_v	Densidad de vapor
σ_{ij}	Parámetro del potencial de Lennard-Jones
τ	Tiempo
ω	Factor acéntrico