

**Modelo para predicción cuantitativa del tamaño de gota en los dispositivos de separación gas-líquido para condiciones de alta presión**

Jose Augusto Fuentes Osorio

Trabajo de grado para optar el título de Master en Ingeniería Química

Directores

Arlex Chaves Guerrero

Giovanni Morales

Doctores en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Bucaramanga

2017

**AGRADECIMIENTOS**

A mi familia,

A mis directores y

a la Corporación CDT de GAS

**RESUMEN**

**TÍTULO:** MODELO PARA PREDICCIÓN CUANTITATIVA DEL TAMAÑO DE GOTA EN LOS DISPOSITIVOS DE SEPARACIÓN GAS-LÍQUIDO PARA CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN\*

**AUTOR:** JOSE AUGUSTO FUENTES OSORIO\*\*

**PABRAS CLAVES:** Gas natural, Nucleación, Crecimiento de gota, Separación gas líquido

Este estudio propone un modelo de simulación por computador para predecir el tamaño de gota formado en proceso de condensación de gas natural a condiciones de transporte (10 a 40 bar). Dicho modelo incluye dos etapas para el cálculo del tamaño de gota: la nucleación homogénea, que es evaluada combinando el algoritmo de sesgo configuracional por Monte Carlo y la técnica de muestreo sombrilla para mezclas de alcanos lineales: metano, etano, propano, butano, pentano, hexanos y nonano, obteniendo como resultado, el tamaño de núcleo de gota. Adicionalmente para el estudio del comportamiento intramolecular de alcanos en la nucleación, se utilizó el modelo de Átomo Unido para potencial transferible en equilibrios de fases (TraPPE-UA). La segunda etapa es el crecimiento de gota que fue evaluada utilizando el modelo de crecimiento de Young para números de Knudsen menor a 0,1 y obteniendo como resultado final el tamaño de gota a partir del crecimiento del núcleo. Los resultados obtenidos en las simulaciones de cada etapa fueron comparados con experimentales de estudios evidenciados en la literatura. En el caso de nucleación, se evidenció sobrestimación en la velocidad de nucleación de tres órdenes de magnitud comparado con experimentales, resultado que se considera aceptable teniendo en cuenta que otros modelos han reportado entre 2 y 8 órdenes de magnitud. En la etapa de crecimiento de gota se evidenció sobrestimación del diámetro de gota final con respecto al experimental de 1,2  $\mu\text{m}$  el cual se considera aceptable teniendo en cuenta que en otros métodos revisados se pueden obtener sobrestimaciones entre 2 y 12  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, se evaluó numéricamente el impacto de las sobrestimaciones de tamaño de gota c en la eficiencia de un proceso típico en la industria para separación de gas y condensado, en la que se confirmó la importancia de la estimación adecuada.

---

\* Trabajo de maestría

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Directores: Arlex Chaves Guerrero, Giovanni Morales

**ABSTRACT**

**TITLE:** MODEL FOR QUANTITATIVE DROPLET SIZE PREDICTION IN GAS-LIQUID SEPARATION DEVICES FOR HIGH PRESSURE CONDITIONS\*

**AUTHOR:** JOSE AUGUSTO FUENTES OSORIO\*\*

**KEYWORDS:** Natural Gas, Nucleation, droplet growth, separation, gas-liquid

The present study proposes a computer simulation model to predict the droplet size formed in the process of condensation of natural gas to transport conditions (10 to 40 bar). This model includes two stages for calculating drop size: homogeneous nucleation, which is evaluated by combining the Monte Carlo configurational bias algorithm and the umbrella sampling technique applied to mixtures of linear alkanes: methane, ethane, propane, butane, pentane, hexanes and nonane, resulting in the final size of the drop core. Additionally for the study of the intramolecular behavior of alkanes in nucleation, the United Atom model for transferable potential in phase equilibria (TraPPE-UA) was used. The second step is the drop growth which was evaluated using the Young growth model for Knudsen numbers less than 0,1 and resulting in the final size of the drop from the growth of the drop core. The results obtained in the simulations of each stage were compared with experimental results of studies evidenced in the literature. In the case of nucleation, an overestimation in the nucleation rate of 3 orders of magnitude compared to the experimental ones was evidenced, a result that is considered acceptable considering that other models have reported between 2 and 8 orders of magnitude of overestimation. In the drop growth stage, an overestimation of the final drop diameter with respect to the experimental one was found to be of the order of 1.2  $\mu\text{m}$ , which is considered acceptable considering that in other reviewed methods overestimations between 2 and 12  $\mu\text{m}$  can be obtained. Finally, it was possible to evaluate numerically the impact of condensed drop size overestimates on the efficiency of a process typically used in the industry for the separation of natural gas and condensate, which confirmed the importance of adequate estimation of droplet size.

---

\* Master dissertation

\*\* Faculty of Physical and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Directors: Arlex Chaves Guerrero, Giovanni Morales

**Tabla de contenido**

Introducción.....	14
1 Marco teórico y estado del arte.....	16
1.1 Formación de una gota de condensado de gas natural.....	16
1.1.1 Supersaturación.....	17
1.1.2 Noción de nucleación: el proceso de generación de una gota .....	20
1.1.3 Crecimiento de gota .....	21
1.2 Aspectos claves en la nucleación .....	22
1.2.1 Energía Libre de Gibbs.....	22
1.2.2 Probabilidad de crecimiento de clúster y distribución de clúster .....	23
1.2.3 Cinética y velocidad de nucleación estable .....	24
1.2.4 Teorías de Nucleación .....	25
1.3 Comparación de los diferentes modelos de nucleación.....	29
1.3.1 Nucleación del agua.....	30
1.3.2 Nucleación del Argón .....	33
1.3.3 Nucleación de mezclas con hidrocarburos – alcanos.....	36
1.4 Selección de un Modelo Apto para la Nucleación en Gas Natural .....	38
1.5 Simulación molecular .....	39

1.6	Termodinámica estadística .....	40
1.6.1	Colectivos Estadísticos .....	41
1.7	Cálculo de la energía potencial de sistemas moleculares .....	42
1.8	Simulación por monte carlo.....	45
1.8.1	Movimientos usados en Monte Carlo .....	46
1.9	Simulación de la nucleación en fluidos gaseosos.....	48
1.9.1	Definición y detección de clúster en simulación molecular .....	50
1.9.2	Cálculo de la Energía Libre de Gibbs .....	52
2	Metodología de estudio.....	54
2.1	Selección del modelo de nucleación - paso 1 .....	55
2.2	Selección de parámetros para simulación del sistema- paso 2 .....	56
2.2.1	Software para desarrollo de la simulación .....	56
2.2.2	Definición de los colectivos a utilizar .....	57
2.2.3	Definición del modelo molecular . .....	57
2.2.4	Definición del modelo matemático para cálculo de la energía Total del Sistema	58
2.2.5	Selección de los movimientos de Monte Carlo . .....	59
2.3	Modelamiento del clúster y de la energía libre de gibbs- paso 3 .....	60
2.4	Modelamiento del crecimiento de gota- paso 5.....	61

2.5	Comparación con resultados experimentales - paso 6.....	62
3	Resultados y análisis.....	63
3.1	Evaluación de equilibrio de un sistema.....	64
3.1.1	Validación de los resultados obtenidos con el modelo de simulación propuesto. 70	
3.2	Detección y cuantificación de tamaño de clúster .....	71
3.3	Cálculo de la energía libre de Gibbs.....	74
3.4	Comparación con la velocidad de nucleación .....	77
3.5	Cálculo de crecimiento de gota .....	82
3.6	Sensibilidad del cálculo de tamaño de gota en eficiencia de separadores gas- liquido. 87	
4	Conclusiones.....	89
	Referencias.....	93
	Apéndices.....	96

**Lista de figuras**

Figura 1 Esquema de formación de gotas durante un proceso de condensación ..... 16

Figura 2. Diagrama de Energía Libre de un sistema..... 19

Figura 3. Diagrama que representa la cinética de la nucleación..... 25

Figura 4. Representación gráfica de modelos de nucleación ..... 27

Figura 5. Relación de las velocidades de nucleación experimentales vs teorica c ..... 31

Figura 6. Velocidades de nucleación isotérmicas. .... 31

Figura 7. Comparación de algunos modelos de nucleación y experimentales..... 32

Figura 8. Comparación de teorías de nucleación y experimentales ..... 33

Figura 9. Comparación de teorías de nucleación y TDF ..... 34

Figura 10. Comparación de teorías de nucleación y TDF..... 35

Figura 11. Comparación de TNC binaria (BCNT) y experimentales ..... 36

Figura 12. Comparación de SM-MC y experimentales ..... 37

Figura 13. Comparación de SM-DM y resultados de modelos teóricos. .... 38

Figura 14. Representación gráfica de los movimientos en simulaciones MC ..... 47

Figura 15. Definición Stillinger ..... 50

Figura 16. Representación gráfica del método de detección de clúster tWF ..... 51

Figura 17. Representación gráfica de la metodología..... 55

Figura 18. Esquema de modelo matemático para cálculo de la energía del sistema ..... 58

Figura 19. Representación gráfica de los colectivos de Monte Carlo..... 60

Figura 20. Representación gráfica espacial..... 66

Figura 21. Resultados de simulaciones en el colectivo NPT .....	67
Figura 22. Resultados de simulaciones en el colectivo NPT. ....	67
Figura 23. Representación gráfica de una simulación de 600 moléculas. ....	72
Figura 24. Muestreo de clúster por el método de Monte Carlo convencional. ....	73
Figura 25. Muestreo de clúster por el método de Monte Carlo. ....	74
Figura 26. Barrera de energía libre de Gibbs Para heptano. ....	75
Figura 27. Barrera de energía libre de Gibbs para la mezcla “metano/nonano”.....	76
Figura 28. Barrera de energía libre de Gibbs para la mezcla “Gas natural”. ....	77
Figura 29. Resultados de comparación de velocidad de nucleación del heptano. ....	79
Figura 30. Comparación de resultados obtenidos con el modelo propuesto.....	80
Figura 31. Representación gráfica del modelo de Young .....	82
Figura 32. Resultados de simulación de crecimiento de gota .....	85
Figura 33. Resultados de modelo de eficiencia de separadores .....	88

**Lista de tablas**

Tabla 1. Movimiento de Monte Carlo de interés en el estudio .....	49
Tabla 2. Composición típica de las mezclas gases evaluados.....	64
Tabla 3. Valor promedio de densidad reducida .....	68
Tabla 4. Resultados de comparación de simulación molecular .....	70
Tabla 5. Resultados de tamaño de clúster y tamaño de gota 40 bar.....	83
Tabla 6. Resultados de tamaño de clúster y tamaño de gota 22 bar.....	86

**Lista de apéndices**

Apéndice A. Modelo general de energía libre de clúster .....	99
Apéndice B. Teoría de nucleación clásica - TNC .....	102
Apéndice C. Desarrollo de algoritmo de simulación .....	109
Apéndice D. Parámetros utilizados para potencial TRAPPE UA.....	114
Apéndice E. tabla de la g <sub>psa</sub> para estimación de diámetro de la gota .....	116
Apéndice F. Ecuaciones de balance de masa y energía de crecimiento de gota.....	117

## Introducción

Uno de los parámetros más importantes en la evaluación de la calidad del gas natural es la presencia de condensados de hidrocarburos pesados, los cuales afectan la integridad de las tuberías. Estos hidrocarburos pueden condensar en un amplio rango de condiciones de operación por lo cual se deben integrar procesos eficientes para su retiro. Típicamente, el gas es expandido disminuyendo su presión hasta 35 bar, según de la condición cricondetérmica<sup>1</sup>. Después de la expansión, el gas es re-comprimido para inyectarlo a las redes de transportes. Esta recompresión resulta costosa debido al consumo energético de los compresores. Una alternativa al proceso de expansión corresponde a la implementación de procesos de separación gas/líquido a alta presión. Sin embargo, este tipo de separación presenta el inconveniente que las gotas de hidrocarburos tienden a tener un diámetro del orden de micrómetros lo que dificulta el proceso de separación. Por otro lado, el diseño eficiente de equipos de separación requiere del conocimiento del tamaño de gota del hidrocarburo, lo cual en el caso de alta presión, puede ser un problema ya que la aproximación del continuo deja de ser válida lo que impide estimar dicho diámetro. Otra alternativa puede ser la determinación experimental de dichos valores, sin embargo, en la literatura solo se consiguen estos datos para mezclas aire-agua a baja presión, lo que genera grandes desviaciones en el cálculo de la eficiencia de separadores gas líquido para gas natural.

---

<sup>1</sup> Es el punto de temperatura máxima en la curva envolvente de la región de dos fases en el diagrama de composición presión-temperatura, de gas natural

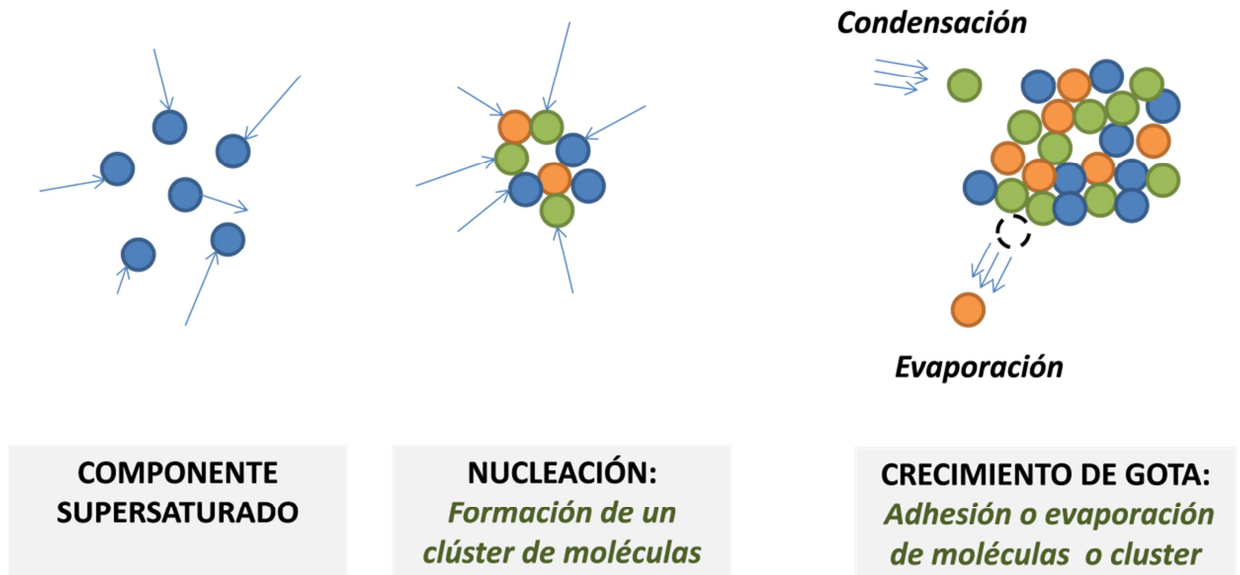
La estimación adecuada de la distribución de tamaños de gota requiere del análisis de los fenómenos de nucleación y de crecimiento (Luijten, 1998) (Muitjens, KALIKMANOV, DONGEN, & Hirschberg, 1994). La literatura reporta diversos trabajos enfocados al análisis de la nucleación y el crecimiento de gota. Como ya se mencionó, las mediciones y los modelos fenomenológicos para la etapa de nucleación presentan errores e incertidumbres apreciables (Fransen, 2015), por lo cual su análisis se ha desarrollado últimamente a través del uso de la simulación molecular, especialmente por el Método de Monte Carlo (Chen, Siepmann, Oh, & Klein, 2001). Con los resultados del Método de Monte Carlo para la nucleación, el análisis del crecimiento de la gota puede ser efectuado por modelos fenomenológicos conocidos.

Teniendo en cuenta lo anterior, la presente investigación fue enfocada al análisis de la etapa de nucleación en el gas natural por medio de la simulación molecular utilizando el Método de Monte Carlo. Los resultados consignados en este documento constituyen un aporte a la comprensión del proceso de separación gas-líquido, lo cual abona en la construcción de procedimientos fundamentales tendientes al diseño y la operación adecuada de los equipos respectivos.

## 1 Marco teórico y estado del arte

### 1.1 Formación de una gota de condensado de gas natural

En el proceso de formación de una gota de condensado de gas natural, se presentan diferentes etapas así como fenómenos termodinámicos que son necesarios comprender para predecir su tamaño como son la supersaturación, la nucleación y el crecimiento de gotas, los cuales son esquematizados en la Figura 1. A continuación se describen y definen estos conceptos.



**Figura 1** Esquema de formación de gotas durante un proceso de condensación

**1.1.1 Supersaturación.** Para la formación de una gota se requieren condiciones de no equilibrios circunscritos en dos conceptos termodinámicos: la metaestabilidad y la sobresaturación o supersaturación. La formación de gotas de condensado está relacionada con situaciones en las cuales un sistema se encuentra en un estado de no equilibrio denominado *metaestable* (Kalikmanov, 2013).

Un ejemplo típico, es el asociado a la compresión de un vapor hasta una presión  $p^v$ , la cual excede la presión de saturación a una temperatura dada  $p_{sat}(T)$ . Bajo esta condición, las potenciales moléculas condensables cuentan con un potencial químico en la fase líquida  $\mu^l(p^v, T)$  más bajo que el potencial de la fase gaseosa  $\mu^v(p^v, T)$ . La fuerza que genera la formación de condensado en una fase gaseosa está relacionada con el siguiente condicional:

$$\Delta\mu = \mu^v(p^v, T) - \mu^l(p^v, T) > 0 \quad (1)$$

El estado metaestable, es una condición donde el sistema evaluado se encuentra en un nivel del energía libre de Gibbs baja, pero con una o más condiciones donde es posible obtener una energía libre menor. La Figura 2, ilustra la situación donde existen dos estados, **A** y **B**, que presentan bajos valores de energía libre. En este caso, el estado A se le denomina estado metaestable, y corresponde a una estabilidad condicionada tal que si existen perturbaciones se puede alcanzar otro estado de mayor estabilidad. Ahora bien, la condición **B** se encuentra en un estado estable, el cual corresponde a la energía libre *mínima global* del sistema (formación de condensado). Para lograr que el sistema pase de la condición de metaestabilidad a estabilidad, es necesario superar una barrera energética, hasta el estado **C** denominado

*máximo local* de energía libre y que corresponde a una condición de equilibrio inestable. A partir de la Ecn. (1) Kalikmanov(Kalikmanov, 2013) define la supersaturación como:

$$S = \exp\left(\frac{\mu^v(p^v, T) - \mu^{sat}(T)}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Sin embargo, el valor del potencial químico de la Ec. (2) no es directamente medible, por lo tanto si se tiene en cuenta la ley de gas ideal para el vapor:

$$\rho^v = \frac{1}{\vartheta} = \frac{p^v}{k_B T} \quad (3)$$

Y se tiene en cuenta la ecuación Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -s dT + \vartheta dp \quad (4)$$

Donde  $s$  es la entropía por partícula y  $\vartheta$  es el volumen por partícula, podemos combinar (3) y (4) y aproximar a:

$$S = \frac{p^v}{p^{sat}} \quad (5)$$

La Ecn. (5), es válida para sistemas que pueden considerarse como un gas ideal ( $p < 10$  bar)(Brennen, 2005). Para gases reales, la Ecn. (5) debe ser modificada con un coeficiente de ensanchamiento  $f_e$  que corrige la no idealidad del sistema gaseoso. Teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio, la ecuación de supersaturación para un sistema de un solo componente, tiene la siguiente forma (Wauquier, 2004):

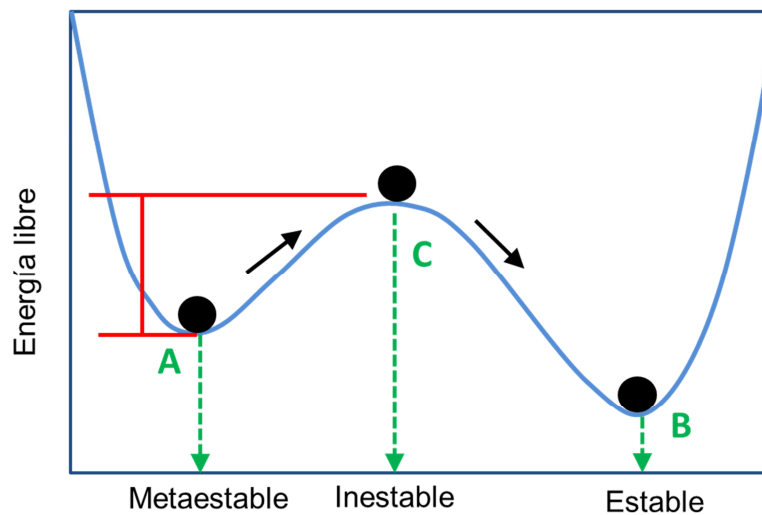
$$S = \frac{P^v}{f_e p^{sat}(T)} \quad (6)$$

La Ecn. (6) extendida a un sistema gaseoso real con múltiples componentes es:

$$S = \frac{y_v p}{f_e(p, T) p^{sat}(T)} \quad (7)$$

Donde  $y_v$  corresponde a la fracción molar del componente de la mezcla que se está evaluando.

Por lo tanto, la supersaturación ( $S$ ) es la relación entre la energía libre del estado actual a la del sistema en un estado de equilibrio (saturación). Por consiguiente, si  $S < 1$ , no hay formación de gotas de condensado, por el contrario, si  $S > 1$ , (sistema supersaturado) existe una inestabilidad y una considerable probabilidad de que se presenten aglomeraciones de moléculas (entre mayor es  $S$  mayor inestabilidad) denominadas clúster o núcleos.



**Figura 2.** Diagrama de Energía Libre de un sistema inicialmente en fase gaseosa supersaturado

**1.1.2 Noción de nucleación.** El proceso de generación de una gota En la formación de gotas de condensados hay una etapa de aglomeración de moléculas debido al exceso de las mismas con respecto al número requerido en el estado de equilibrio (supersaturado,  $S > 1$ ), formando clústeres o núcleos. Este proceso es denominado como nucleación homogénea (Kalikmanov, 2013) y es importante porque el tamaño final de la gota depende del número y tamaño de los núcleos formados en el sistema, que a su vez, dependen de las condiciones termodinámicas y de las características químicas de la especie que se condensa. Simulaciones realizadas y unos pocos datos experimentales<sup>2</sup> indican que el tamaño de estos núcleos es del orden de nanómetros.

---

<sup>2</sup> Cuando se menciona pocas experimentaciones es debido a la dificultad de medir tamaños nanométricos

**1.1.3 Crecimiento de gota** Una vez el núcleo se ha formado, comienza a ganar más moléculas y crecer hasta alcanzar el equilibrio, pasando de un tamaño del orden de nanómetros a micrómetros (Movahednejad, Ommi, & Hosseinalipour, 2010) (Pathak, 2013) (Petr, 1970) (Luijten, 1998). La adición de moléculas al núcleo, se puede dar de diferentes formas dependiendo de la cercanía entre las moléculas y el núcleo. Hay dos regímenes limitantes en los que se puede producirse el crecimiento de gota dependiendo del valor del número de *Knudsen* ( $K_n$ ) (Lebon, Jou, & Casas-Vázquez, 2008). Este número es definido como la relación de la trayectoria libre media de una molécula de vapor (el radio libre para moverse) con respecto al diámetro de la gota. Si  $K_n < 1$ , hay poca libertad de movimiento de las moléculas; esta es la situación típica cuando la presión del gas es alta y el crecimiento está dominado por difusión de las moléculas de vapor. Si  $K_n > 1$ , hay mayor espacio para el movimiento libre de las moléculas, como es el caso durante la etapa inicial del proceso de crecimiento que es cinéticamente controlado por el choque y la emisión de moléculas individuales. Esta clasificación permite definir las condiciones de frontera y consideraciones a tener en cuenta en los balances de masa y energía para el estudio y predicción del comportamiento de esta etapa.

Teniendo en cuenta que el objetivo de esta propuesta está relacionado principalmente con el fenómeno de nucleación, a continuación se describe en mayor detalle la teoría de nucleación clásica con el fin de lograr un mayor entendimiento físico del fenómeno. No obstante, es importante mencionar, que esta teoría es la que menor exactitud brinda en algunos procesos complejos de nucleación como es el caso del gas natural.

## 1.2 Aspectos claves en la nucleación

**1.2.1 Energía Libre de Gibbs.** El proceso de nucleación gases se presenta como una consecuencia del equilibrio termodinámico. Como se mencionó antes, el sistema requiere vencer una barrera energética para pasar de un estado meta-estable a uno estable. Esta barrera energética corresponde a la energía libre requerida para la formación de un núcleo. Dicha energía incluye una fracción necesaria para el cambio de fase ( $E_{líquido}$ ) y el restante para la formación de una interface gas-líquido ( $E_{tensión\_superficial}$ ) (Santra, Chakrabarty, & Bagchi, 2008). Matemáticamente se puede expresar como:

$$\Delta G = E_{líquido} + E_{tensión\_superficial} \quad (8)$$

Ahora bien,  $\Delta G$  corresponde a la energía libre de formación del núcleo y es representada por la función de Gibbs (Vehkamäki, 2006). Otra forma de describir el fenómeno de nucleación (Kalikmanov, 2006) es con la expresión:

$$\Delta W \equiv G(n) - ng_o \quad (9)$$

donde  $G(n)$  es la energía libre del cluster y  $g_o$  es la energía por cada molécula en la fase vieja.  $\Delta W$  es denominado como *trabajo de formación* (Ford, 2004) y corresponde al trabajo externo necesario para incluir un clúster adicional en el sistema a presión y temperatura constante. En la Ecn. (9)  $G$  es función del número de moléculas presentes en el clúster, de tal forma que la fluctuación de la energía libre ( $\Delta G$ ) necesitaría para alcanzar el estado de equilibrio se da en un número de moléculas  $n^*$  característico que se le denomina *tamaño crítico*. Este punto se considera un estado de transición porque el crecimiento del clúster, viene

acompañado por disminución de la energía libre. No obstante, no todos los clústeres formados podrían ser considerados núcleos ya que existe la probabilidad que se disocien cuando  $n < n^*$ . Por esta razón, es necesario estimar *la probabilidad de que ocurra la formación de estos clúster en un sistema.*

**1.2.2 Probabilidad de crecimiento de clúster y distribución de clúster.** De acuerdo con Ford(Ford, 2004), para evaluar la probabilidad de formación del clúster crítico se debe tener en cuenta la teoría termodinámica de fluctuaciones (Landau & Lifshitz, 1980), la cual incluye el factor de Boltzmann(Hakala, 1961)(Smith, Mountcastle, & Thompson, 2015) que utiliza un criterio exponencial decreciente con la energía, en correspondencia al hecho de que a mayor barrera energética ( $\Delta G$ ) menor número de partículas. Por tanto, la probabilidad de formación de clúster  $P$  es dada por la siguiente relación:

$$P \propto e^{\frac{-\Delta G(n)}{k_B T}} \quad (10)$$

Ahora bien, en lugar de evaluar la probabilidad de formación del clúster crítico, se debería enfatizar en la función de distribución de los clúster en el sistema cuando se ha alcanzado el *equilibrio* (Kalikmanov, 2013). Para este caso específico, nos referimos a *equilibrio* como la condición, en que el tiempo de vida del estado meta-estable es mucho mayor que el tiempo de relajación necesario para que el sistema alcance este estado y que comúnmente se puede tratar como cuasi-equilibrio. De nuevo, teniendo en cuenta la teoría de fluctuaciones termodinámicas se establece que la distribución de clúster  $\rho_{eq}(n)$  es:

$$\rho_{eq}(n) = \rho_1 e^{\frac{-\Delta G(n)}{k_B T}} \quad (11)$$

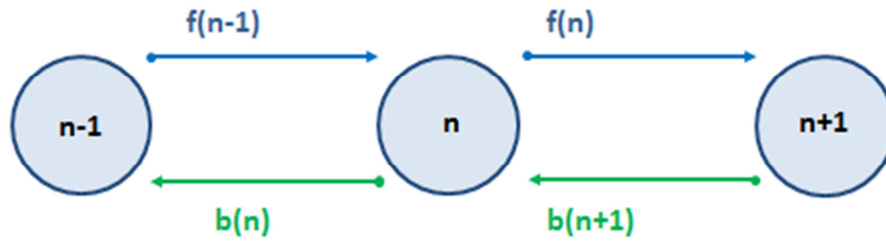
Donde  $\rho_1$  es una constante que depende de la temperatura. Hasta este punto, nosotros

consideramos que el mayor reto en los estudios de nucleación, es la estimación de la barrera de energía  $\Delta G$  y es el principal aspecto donde se pueden evidenciar las diferencias entre los modelos de nucleación propuestos.

**1.2.3 Cinética y velocidad de nucleación estable.** La velocidad de nucleación puede abordarse a partir de dos aproximaciones: un tratamiento termodinámico y por el uso de un conjunto de ecuaciones obtenidas a partir de una tratamiento macroscópico que son incluidas para describir la dinámica de la población de clúster en un sistema (Becker & Döring, 1935). Becker, presentó una alternativa para la simulación de la velocidad de nucleación que ha servido de base para modelos más robustos, y que matemáticamente se representa por la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\rho(n, t)}{dt} = \sum_j n_j V_{j \rightarrow i} - \sum_j n_i V_{i \rightarrow j} \quad (1)$$

Donde  $V_{j \rightarrow i}$  corresponde a la velocidad a la cual el clúster  $j$  se convierte en clúster  $i$  (evaporación o condensación). Becker supone que el cambio del tamaño de clúster solo se debe a la adición de moléculas por choque con el clúster (condensación) y a la pérdida de moléculas (evaporación). Adicionalmente, se asume que cuando se presenta un choque de una molécula con un clúster, la probabilidad de unión es 100 %.



**Figura 3.** Diagrama que representa la cinética de la nucleación. Nota: adaptado de Kalikmanov(Kalikmanov, 2013).

Con lo anterior, este fenómeno se puede representar con el esquema mostrado en la Figura 3 donde  $f(n)$  representa la *velocidad de avance* a la cual se adiciona una molécula a un clúster con  $n$  moléculas (condensación) y como resultado se convierte en un clúster  $(n + 1)$ ;  $b(n)$  es la *velocidad de retroceso* que corresponde a la pérdida de una molécula en clúster con  $n$  moléculas y como resultado se convierte en un clúster  $(n-1)$ . La cinética de los procesos de nucleación es descrito por la combinación del par de velocidades:

$$\frac{d\rho(n, t)}{dt} = f(n - 1)\rho(n - 1, t) - b(n)\rho(n, t) - f(n)\rho(n, t) + b(n + 1)\rho(n + 1, t) \quad (13)$$

**1.2.4 Teorías de Nucleación.** El modelamiento del proceso de nucleación tiene varios objetivos:

*Estimar el tamaño de los clústeres* que servirán como condición inicial (radio inicial de gota) para el proceso de crecimiento de gota y que permite conocer el tamaño final de la gota.

*Estimar la cantidad de clústeres por unidad de volumen (densidad de clúster)  $\rho(n, t)$ ,* también servirá como dato inicial para conocer el número de gotas probables que crecerán para un volumen determinado.

**Predecir la velocidad de nucleación**  $\frac{d\rho(n,t)}{dt}$  como parámetro clave en el entendimiento del comportamiento del proceso de nucleación.

En los últimos 70 años, se han desarrollado modelos de nucleación (Figura 4) que describen la transición de fase gas a líquida. Los modelos para mezclas multicomponentes son:

**Teoría de Nucleación Clásica –TNC o Fenomenológica.** Este primer modelo fue desarrollado con los aportes de Volmer y Weber, Farkas, Becker y Doring, Zeldovich y Frenkel (Merikanto & others, 2007) y modificaciones de Sir William Thomson (Lord Kelvin) (Wilemski, 1995), Katz (Katz & Wiedersich, 1977) y Girshick (Girshick & Chiu, 1990). Este modelo supone que los núcleos formados son completamente esféricos y que las propiedades que se la asocian son macroscópicas. Como se evidenciará más adelante, este modelo presenta resultados comparables con los experimentales cuando se aplica a vapores puros y moléculas de poco átomos, pero aparecen desviaciones considerables para moléculas en forma de cadena como los alcanos o mezclas multicomponentes.

**Teoría de Semi-Fenomenológica -TSF.** Esta es una vertiente liderada por Kalikmanov (Kalikmanov & Van Dongen, 1995) (Kalikmanov, 2006) (Kalikmanov, Wölk, & Kraska, 2008) (Kalikmanov, 2013) pero que inició con los estudios de Fisher (Fisher, 1967) y los aportes de Dillmann (Dillmann & Meier, 1991) y Ford (Ford, Laaksonen, & Kulmala, 1993). Ellos manifiestan que la principal desventaja de la TNC es asumir propiedades macroscópicas en especial la tensión superficial, debido a que las propiedades en aglomerados macroscópicos son basadas en un número de moléculas de  $10^{23}$  mientras que en un núcleo, el número de estas está entre 10 - 100 moléculas. Por lo tanto la TSF propone calcular el término  $E_{tens}$

utilizando la termodinámica estadística (Fisher, 1967). Es importante mencionar que Kalikmanov(Kalikmanov, 2013) y colaboradores han usado este modelo en aplicaciones de gas natural a alta presión pero sin una buena correspondencia con datos experimentales.

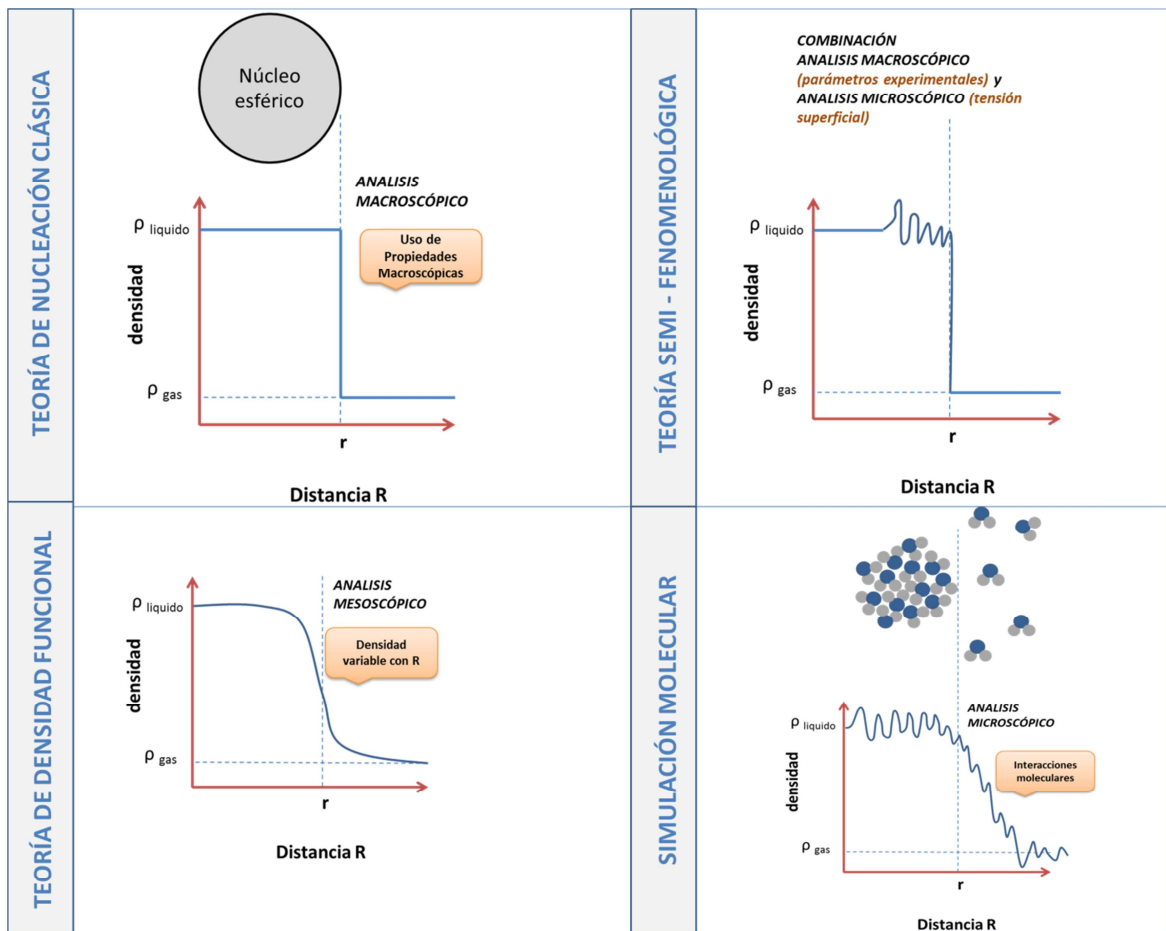


Figura 4. Representación gráfica de modelos de nucleación

**Teoría de Densidad Funcional -TDF.** Modelo microscópico propuesto y aplicado por Oxtoby y Evans(Oxtoby & Evans, 1988), Oxtoby y Kashchiev(Oxtoby & Kashchiev, 1994) y posteriormente por Napari(Napari & others, 2000) y Talanquer(Talanquer & Oxtoby, 1995). Considera la gota (suspendida en un vapor saturado) como un fluido no homogéneo con un

perfil de densidad que varía desde el centro de la gota hasta un punto lejano en la fase gaseosa. El perfil de densidades genera la variación de la energía libre expresada como una función dependiente de la distancia con respecto al centro del núcleo, la cual puede ser expresada en términos de interacciones moleculares.

**Simulación Molecular - SM.** En la simulación molecular, las interacciones entre átomos o moléculas se analizan mediante modelos potenciales que determinan las interacciones moleculares. Se pueden utilizar dos técnicas: El método Monte Carlo (MC) y la Dinámica Molecular (DM) los cuales se discutirán más adelante. Esta vertiente con varias aplicaciones en multicomponentes pero con poco análisis en gas natural (limitada a mezclas metano-nonano), ha sido liderado por autores como Frenkel(ten Wolde & Frenkel, 1998)(D. Frenkel & Smit, 2001), Chen(Chen et al., 2001)(Chen & Siepmann, 1999)(Chen, Siepmann, Oh, & Klein, 2002), Romero(Romero, 2012), Allen(Mike P Allen & Tildesley, 1989) entre otros. Aunque esta herramienta brinda un análisis detallado del comportamiento molecular, la complejidad de la simulación conlleva un costo computacional alto, por lo tanto, esta alternativa requiere realizar un balance entre nivel de exactitud del resultado y consumo computacional.

A pesar de contar con los anteriores modelos, no hay evidencia experimental suficiente para la validación de los mismos, debido a la dependencia de la nucleación respecto a las condiciones de operación, tipo de sustancia y nivel de exactitud requerida. En este sentido, una decisión acertada de la selección de una u otra teoría, requiere del entendimiento de todos los aspectos que influyen en el proceso de nucleación y de las experiencias y resultados vividas por diferentes autores. Por lo tanto, una ruta que consideramos se podría utilizar para tener una

mayor comprensión en el tema de nucleación es el estudio detallado del modelo general de energía libre para formación de núcleos el cual puede consultarse en el **Apéndice A**. También es necesaria la revisión a fondo de la TNC descrita en el **Apéndice B**, dado que explica de manera analítica el fenómeno. Otras teorías pueden consultarse en la siguientes referencias (Muitjens et al., 1994) (Kalikmanov, 2013) (Napari & others, 2000) (Oxtoby & Kashchiev, 1994).

### 1.3 Comparación de los diferentes modelos de nucleación

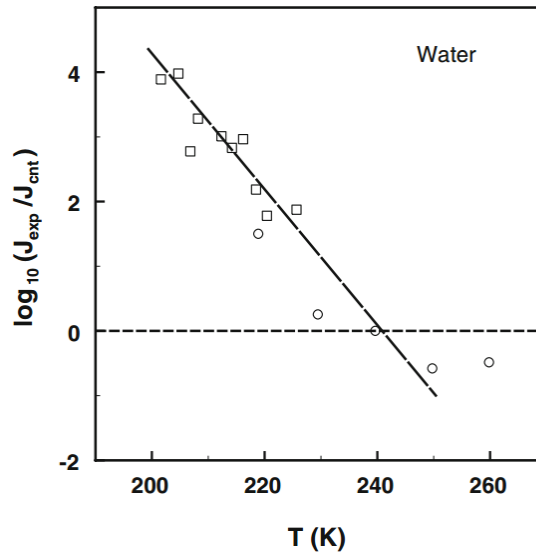
Existe varios métodos experimentales para el estudio de condensación<sup>3</sup> (Somnath Sinha, 2008) que se han enfocado exclusivamente en estimar la *velocidad de nucleación J*, por lo que este parámetro es el que se ha usado para validar los modelos de nucleación. Como fluidos de trabajo se han usado sustancias puras y mezclas multicomponentes, pero debido al interés del estudio actual, solo se consideraron estudios con agua, argón y mezclas binarias de alcanos/agua, alcanos/alcanos (metano con nonano, metano/decano, etc) y ternarias de alcanos.

---

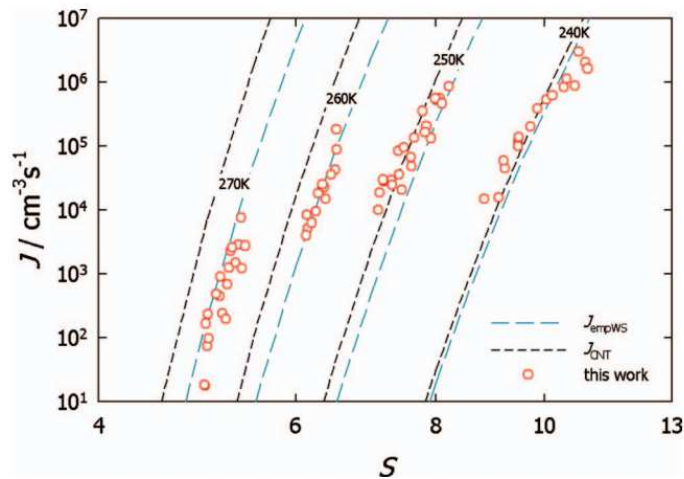
<sup>3</sup> Cámara de Niebla de Difusión Térmica, Cámara de Niebla de Expansión, Tubo de Choque y Boquillas Supersónicas

**1.3.1 Nucleación del agua.** Los primeros resultados experimentales que se pueden mencionar, son los descritos por Wolk(Wölk & Strey, 2001) y Labetski(Labetski, Holten, & van Dongen, 2004), los cuales fueron usados por Kalikmanov(Kalikmanov, 2013) para evaluar las predicciones de la TNC.

La Figura 5 permite comparar resultados de velocidad de nucleación experimentales ( $J_{exp}$ ) y los predichos por la TNC ( $J_{CNT}$ ) como función de la temperatura. Se evidencia una clara subestimación de la TNC a temperaturas por debajo de 220 K que llegan a alcanzar cuatro órdenes de magnitud y que según Wolk(Wölk & Strey, 2001), se debe al limitado número de moléculas durante el proceso de nucleación que hace que *la aproximación de capilaridad* presente errores. Otro estudio de Manka(Manka et al., 2010) presentado en 2010, muestra el resultado de nuevas mediciones experimentales de velocidad de nucleación versus los de TNC con una corrección empírica sola aplicable para nucleación de agua, Figura 6. En estos resultados se observa de nuevo concordancia a temperaturas cercanas a 240 K, pero con el aumento de temperatura se presenta un sobre estimación que puede ser del orden de hasta tres órdenes de magnitud.



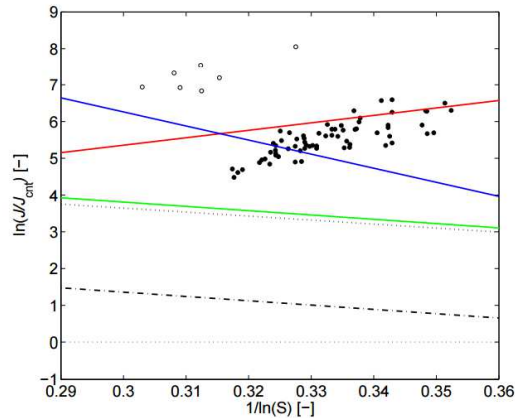
**Figura 5.** Relación de las velocidades de nucleación experimentales ( $J_{exp}$ ) teorica con la TNC ( $J_{cnt}$ ). los círculos corresponden a los resultados de Wolk(Wölk & Strey, 2001), los cuadrado representan los resultados de Labetski(Labetski et al., 2004) y la línea diagonal representa la tendencia de los resultados. Nota: adaptado de (Kalikmanov, 2013)



**Figura 6.** Velocidades de nucleación isotérmicas Los círculos rojos corresponden a los resultados experimentales, la línea continua a la TNC y la línea de trazos a la corrección empírica. Nota: adaptado de (Manka et al., 2010).

Fransen(Fransen, 2015) realizó un evaluación comparativa de los métodos teóricos de nucleación (TNC, TSF, TDF) y los resultados experimentales realizados en sus estudios de

nucleación de agua a 220 K y 1000 kPa. En la Figura 7, se presentan los resultados comparativos obtenidos, donde se evidencia una buena correspondencia entre los resultados experimentales y predicciones del modelo semifenomenológico (línea roja); para el resto de modelos hay una subestimación de aproximadamente dos o tres órdenes de magnitud, excluyendo la TNC que posee una subestimación de cinco órdenes de magnitud.



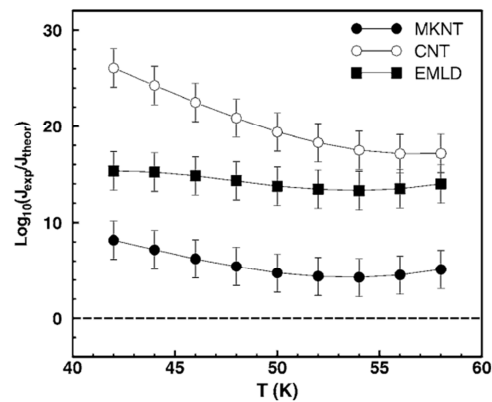
**Figura 7.** Comparación de algunos modelos de nucleación y resultados experimentales con respecto a la TNC. La línea del cero corresponde a coincidencia total con TNC, los círculos negros son resultados experimentales de Fransen (Fransen, 2015), los círculos vacíos corresponde a resultados de Wolk and Strey (Wölk & Strey, 2001), la línea verde a la teoría de nucleación dinámica (TNC-modificada) Reguera and Reiss (Reguera & Reiss, 2004), la línea azul a la TSF, y la línea de trazos y puntos, dos variantes de la TDF.

Con respecto a la simulaciones moleculares en nucleación de vapor de agua, un estudio (Fransen, 2015) menciona que aunque hay varios estudios de simulación molecular, es difícil la comparación, debido a que la simulaciones realizadas son hechas a 350K y los resultados experimentales a temperatura entre 220K y 270K; por lo tanto, no se cuenta con suficiente información concluyente. Adicionalmente, un estudio realizado (Merikanto, Vehkamäki, & Zapadinsky, 2004) en el cual utilizó el método Monte Carlo, permitió evidenciar que se obtienen tamaño de núcleos cercanos a los resultados experimentales, pero las velocidades de

nucleación son sobreestimadas de tal forma que es necesario un factor de corrección de  $1,5 \times 10^9$ .

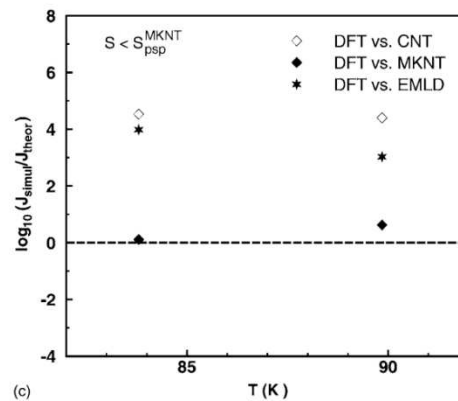
Se podría concluir a partir de la información revisada y de manera preliminar, que un modelo adecuado para predecir el fenómeno de nucleación en el agua puede ser la TSF.

**1.3.2 Nucleación del Argón.** Kraska (Kalikmanov et al., 2008) y colaboradores, realizaron una comparación de resultados de velocidad de nucleación experimentales contra predicciones teóricas de simulación molecular (SM) y TDF para sistemas vapor-líquido de Argón. Dentro del estudio se establecen tres análisis: la comparación de resultados experimentales vs teóricos, la SM vs teóricos y TDF vs teóricos. Esta separación se debe a que los rangos de supersaturación-temperatura de los experimentales no se traslapan con los correspondientes de SM y TDF. El primer análisis (bajas supersaturaciones) es la comparación de resultados experimentales vs teóricos en la Figura 8.



**Figura 8.** Comparación de teorías de nucleación y resultados experimentales en condensación de Argón. MKNT corresponde a la teoría semifenomenológica. EMLD corresponde a teoría fenomenológica con algunas modificaciones y CNT corresponde a la teoría de nucleación clásica. Nota: Adaptado de (Kalikmanov et al., 2008)

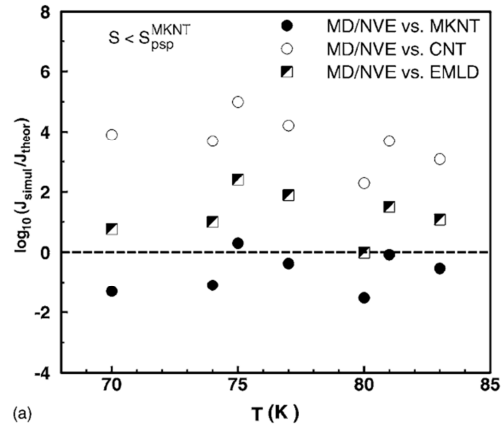
La Figura 8 muestra una desviación que está entre los 8 y 14 órdenes de magnitud para la teoría semi-fenomenológica y la teoría de nucleación clásica, respectivamente. En la Figura 9, se hace la comparación de los modelos teóricos vs la TDF que muestra una adecuada correspondencia (dentro del mismo orden de magnitud) con la teoría semi-fenomenológica. Por último, se reportó la comparación de predicciones de simulación molecular con los demás métodos para valores altos de supersaturación. De la Figura 10, se puede observar una sobrestimación de la teoría semifenomenológica en un orden de magnitud, mientras que para los otros modelos es mayor a cuatro órdenes de magnitud. Es importante resaltar que a bajas supersaturaciones las simulaciones moleculares son complejas, porque dicha condición representa bajas concentraciones (fracciones molares menores a  $10^{-4}$ ) del componente a condensar y por tanto una demanda de capacidad de computo considerablemente alta. Por eso hay un número limitado de comparaciones de resultados experimentales con modelos de simulación.



**Figura 9.** Comparación de teorías de nucleación y resultados de simulación con TDF en condensación de Argón. Nota: adaptado de (Fransen, 2015)

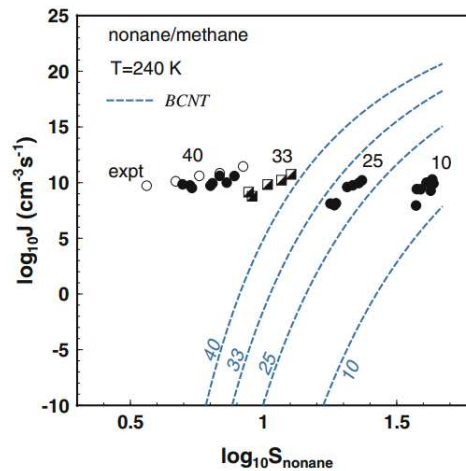
Como conclusión preliminar, se puede evidenciar una adecuada correspondencia entre TDF, SM y teoría semifenomenológica (máximo 2 órdenes de magnitud a alta

supersaturaciones) pero un pobre resultado comparado con resultados experimentales a bajas supersaturaciones.



**Figura 10.** Comparación de teorías de nucleación y resultados de simulación con TDF en condensación de Argón adaptado de (Fransen, 2015)

**1.3.3 Nucleación de mezclas con hidrocarburos – alcanos** La mayoría de los análisis comparativos relacionados con aplicaciones que se asemejen al gas natural han sido, con mezclas de dos componentes (metano/nonano) e incluso ternarias (metano/butano/nonano) entre otros. Dichos estudios (aunque no totalmente concluyentes) han permitido evidenciar una tendencia al uso de ciertos métodos teóricos (TNC y TSF) y de simulación (DM y MC) con respecto a los experimentales. No se evidencian aún resultados en la literatura sobre estimaciones con TDF.

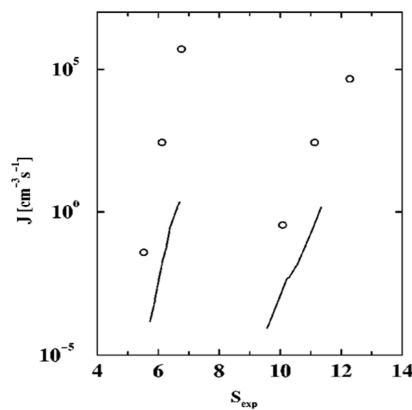


**Figura 11.** Comparación de TNC binaria (BCNT) y resultados de experimentales (circulo negro:Luitjen(Luijten, 1998), circulo blanco:Peeters(Peeters, Luijten, & Van Dongen, 2001), cuadro medio llenos:Labetski (Labetski et al., 2004)) con resultados experimentales en condensación de Nonano en el vapor Metano.

Kalikmanov (Kalikmanov, 2013) reportó la comparación de predicciones de la TNC y la TSF contra resultados experimentales dados por Luitjen(Luijten, 1998): (Peeters et al., 2001) y Labetski(Labetski et al., 2004). Algunos resultados se muestran en la Figura 11, donde se puede evidenciar una alta subestimación de la velocidad de nucleación por parte de las teorías a medida que aumenta la presión (disminuye la supersaturación).

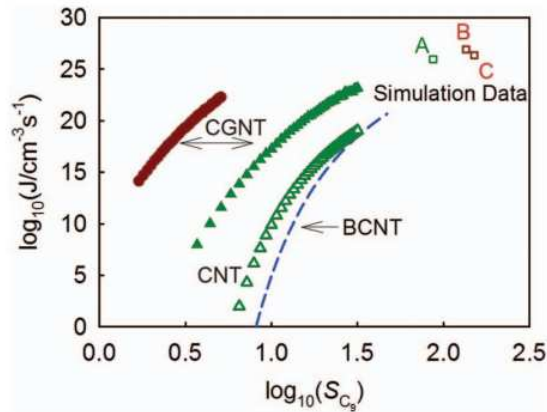
Para el caso de simulación molecular, se ha realizado diferentes comparaciones de resultados experimentales (condensación de heptano, pentanos y otros pesados) con simulación molecular por el método de Monte Carlo encontrando una correspondencia aceptable (debido a la complejidad de las moléculas) con un subestimación hasta de 2 órdenes de magnitud con respecto a los resultados experimentales (Chen et al., 2001)

Figura 12.



**Figura 12.** Comparación de SM-MC (línea continua) y resultados de experimentales (circulo blanco) con resultados experimentales en condensación de heptano(Chen et al., 2002)

Por otro lado, se realizó una comparación entre modelos teóricos (TNC y modificaciones) donde se puede observar que las predicciones de nucleación de nonano a altas presiones (40 - 60 bar) difieren significativamente(Braun, Kalikmanov, & Kraska, 2014). La principal razón es que en la condición analizada puede existir una variación considerable de la tensión superficial microscópica real y el estimado cálculo (macroscópico).



**Figura 13.** Comparación de SM-DM(Cuadros) y resultados de modelos teóricos ( Triangulos: TNC y modificación, Línea a trazos:Teoría de nucleación Binaria BCNT) resultados en condensación de nonano.

#### 1.4 Selección de un Modelo Apto para la Nucleación en Gas Natural

Un parámetro clave de los modelos de nucleación es el valor de la supersaturación que disminuye con el incremento de la presión. A su vez, bajos valores de supersaturación (como el caso de gas natural a alta presión), requieren de valores de tensión superficial calculados por una aproximación microscópica por lo que modelos teóricos relacionados con nucleación clásica no son adecuados. Por otro lado, el uso de la TDF (Teoría de Densidad Funcional) debe ser descartado, ya que este es aplicable principalmente a compuestos con moléculas isotrópicas, mientras que los alcanos de cadenas largas son consideradas moléculas anisotrópicas. Los autores tienden a presentar resultados con desviaciones considerables cuando la temperatura disminuye (Diemanda, Angélila, Tanakab, & Tanakab, 2013). En el caso de la TSF, se evidencia que funciona adecuadamente para algunos fluidos como el agua y el argón, sin embargo, para sustancias con cuyas unidades son cadenas de moléculas su desempeño no ha sido validado.

Teniendo en cuenta las limitantes de los modelos anteriores, la SM aparece como la técnica que mejor podría ajustarse al fluido y condiciones de operación de nuestro interés. Sus ventajas son la gran cantidad de información disponible que permite el cálculo de diferentes propiedades y la posibilidad de autoevaluarse en cuanto al nivel de incertidumbre de los datos calculados. Por esto, el presente documento aplica la simulación molecular para el análisis del proceso de nucleación en el gas natural.

## 1.5 SIMULACIÓN MOLECULAR

La simulación molecular es una técnica que puede ser usada en aplicaciones que involucran escalas menores a 1 nm (análisis *ab initio*<sup>4</sup>) hasta escalas del orden de micrómetros (meso escala). Análisis a nivel de mesoescala puede realizarse a través de los métodos de *dinámica molecular* y simulación *Monte Carlo*. El método MC posee ventajas con respecto a la DM, en cuanto a la eficiencia de simulación cuando el tiempo de relajación del sistema es amplio (fenómeno que tienden a ser casi estáticos), por ejemplo cuando la viscosidad es alta o bajos coeficientes de difusión, así como en la simulación de equilibrio de fases (nuestro tema de interés) y procesos de adsorción en sólidos microporosos. Tanto DM como MC a nivel molecular, requieren de amplios tiempo de computación y generalmente están restringido a unos pocos átomos o miles de moléculas que pueden estar contenida en unos cuantos decenas de nanómetros, no obstante, los resultados pueden considerarse con una incertidumbre estadística razonable (Sadus, 2002). Debido a que nuestro estudio está enfocado a evaluar un

---

<sup>4</sup> De acuerdo con Chatfield (Chatfield, 2002) *ab initio* se refiere a los métodos que no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico en sus ecuaciones (siendo derivadas directamente de principios teóricos, sin la inclusión de datos experimentales)

fenómeno que se presenta buscando un equilibrio de fases (casi estático), se utilizará el Método MC.

A continuación se describe fundamentos teóricos necesarios, las características de método MC y su implementación para aplicarlo a nucleación de hidrocarburos pesados en gas natural gas natural.

## 1.6 Termodinámica estadística

Es importante tener en cuenta la diferencia considerable del valor de una propiedad en las escalas macroscópica y microscópica. Por ejemplo, en un pistón que ejerce una presión constante sobre un volumen de gas, se presentan cambios rápidos de volumen imperceptibles al ojo humano que no se evidencian en el análisis macroscópico. Esto se debe a que las ecuaciones de estado reflejan propiedades promedios en un amplio periodo de tiempo. Partiendo del ejemplo anterior, tiende a ser más coherente almacenar la información instantánea de un sistema microscópico y calcular los promedios de las propiedades de interés. La termodinámica estadística brinda las herramientas para realizar dichos promedios y son denominadas **Colectivos Estadísticos**. Para el estudio de nucleación y cualquier otro estudio, la selección de un colectivo específico es clave, ya que permite limitar las condiciones a las cuales se evalúa el sistema y define como va ser el comportamiento de las moléculas dentro del sistema.

**1.6.1 Colectivos Estadísticos** El colectivo estadístico es una historización de varios estados en los que difieren las posiciones de las diferentes partículas (MC) y/o las velocidades (DM). Con el objeto de garantizar que dicha colección de estados sea una representación de un sistema real, es clave que la generación de cada estado tienda a una distribución de probabilidad adecuada. Existen diferentes colectivos que son aplicables dependiendo del tipo de sistema y de las condiciones a la cual se encuentran. Los colectivos disponibles son *el Canónico o NVT, el NPT (número de moléculas presión y temperatura), el Colectivo Gran Canónico –  $\mu VT$  y el colectivo de Gibbs*(Panagiotopoulos, 1987).

En este trabajo, *El colectivo NPT* es de interés ya que se utiliza cuando el sistema mantiene la presión, la temperatura y el número de moléculas constantes, mientras que, el volumen y la energía total varían para cada estado. De hecho, autores como Frenkel (ten Wolde & Frenkel, 1998) y Debenedetti(Shen & Debenedetti, 1999) lo usaron para estudiar la nucleación en fluidos gaseosos. En este colectivo, la probabilidad de que se dé un estado, es función de la energía total  $E_i$  y del volumen del sistema  $V_j$  según la función

$$P_j = \frac{\exp(-\beta(E_j + PV_j))}{Q_{NPT}} \quad (14)$$

donde  $Q_{NPT}$  es la función de partición del colectivo bajo análisis. Por último, **el colectivo de Gibbs**, es un esquema computacional que utiliza una caja de simulación para cada fase sin interfase entre ellas (Panagiotopoulos, 1987). Para este ensamble, la temperatura y el número total de moléculas es constante, y se puede elegir entre fijar la presión o el volumen total. Con este colectivo se trata de resolver el problema de los colectivos NPT y NVT, donde una proporción importante de las moléculas se encontrará en la interfase y por lo tanto, será muy

difícil estimar propiedades de la nueva fase condensada sin que se vean afectadas las propiedades de la interfase.

### 1.7 Cálculo de la energía potencial de sistemas moleculares

El Método Monte Carlo requiere estimar la energía configuracional, para el cálculo de las propiedades termodinámica en un colectivo determinado. Dicha tarea es asignada al potencial molecular, el cual provee una predicción cercana a la realidad de la energía potencial de un sistema en función de las coordenadas de las moléculas. La energía potencial  $U$  es dividida en un componente *intramolecular* y uno *intermolecular* y por lo tanto puede expresarse como:

$$U = U_{intra} + U_{inter} \quad (15)$$

La energía intramolecular se divide a su vez en una contribución denominada *local* y una *no local*:

$$U_{intra} = U_{local} + U_{nolocal} \quad (16)$$

Las contribuciones locales, definen la estructura molecular a nivel atómico y corresponde a interacciones con una alta energía que afecta a los átomos que forman una molécula y depende de la posición relativa entre dichos átomos. Estas interacciones determinan la distancia de enlace entre átomos, el ángulo de enlace entre tres átomos en un mismo plano y la torsión de un átomo con respecto al eje formado entre dos átomos adyacentes. La interacción local está es estimada e través de la siguiente expresión:

$$U_{local} = \sum^l \frac{1}{2} k_l (l - l_0)^2 + \sum^k \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum^c \sum_{i=0}^5 \alpha_i \cos(\varphi)^i \quad (17)$$

En esta ecuación,  $k_l$  representa la constante de fuerza,  $l$  la distancia momentánea entre los átomos y  $l_0$  una distancia de equilibrio,  $\theta$  representa el ángulo formado por los tres átomos y  $\theta_0$  el valor de equilibrio,  $\varphi$  es el ángulo de rotación torsional y  $\alpha_i$  corresponde a unas constantes de torsión que se pueden consultar en el anexo D. Todas estas interacciones son utilizadas para las simulaciones de gas natural dado que representan con una aceptable exactitud, el comportamiento de las cadenas de alcanos lineales.

Las contribuciones no locales, corresponden a las interacciones intramoleculares entre átomos o monómeros separados entre sí, por otros enlaces. La aproximación más habitual es la siguiente (Michael P Allen & Tildesley, 2012):

$$U_{no-local} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \in \tau(i)} u_{dis}(ij) \quad (18)$$

La segunda sumatoria comprende el conjunto de átomos  $\tau(i)$  que presentan interacciones de tipo no-local con el átomo  $i$ . El factor  $\frac{1}{2}$  se integra para evitar que las interacciones entre dos átomos se apliquen dos veces y  $u_{dis}$  es un potencial de fuerzas dispersas que depende de las distancias entre los centro de interacción de los átomos  $i - j$ .

Existen diferentes potenciales de interacción, sin embargo, debido a que hay solo fuerza de atracción y repulsión en el tipo de moléculas evaluadas (Ungerer, Tavitian, & Boutin, 2005), es común utilizar el potencial de Lennard-Jones (ten Wolde & Frenkel, 1998),  $u_{LJ}$ , para caracterizar el potencial de fuerzas dispersas:

$$\mathbf{u}_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (19)$$

Donde  $\sigma_{ij}$  es un parámetro de enlace (diámetro de los átomos),  $\epsilon_{ij}$  es un parámetro energético y  $r_{ij}$  representa la separación entre los dos átomos. Los parámetros de interacción entre partículas distintas se calculan usando la regla de mezclas de Lorentz-Berthelot (Michael P Allen & Tildesley, 2012) y que se pueden consultar en el Apéndice D:

La energía intermolecular del sistema se estima mediante la aproximación molecular de pares (Contreras, 2002) y con la Ecn. (20), donde  $u_{inter}(r_{ij})$  corresponde a la energía entre dos moléculas. El valor de  $u_{dis}$  entre dos moléculas es obtenido mediante la aplicación del potencial de Lennard Jones entre los átomos de las dos moléculas que están interactuando.

$$\mathbf{u}_{inter}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \mathbf{u}_{dis}(kl) \quad (20)$$

Ahora bien con lo descrito hasta el momento, para calcular la energía de un sistema molecular que represente el gas natural con la presencia de diferentes cadenas de alcanos, sería necesario evaluar la interacción entre cada uno de los átomos que lo componen, lo que generaría tiempos de cómputos que podrían ser del orden de meses o años (asumiendo un computador con características comerciales). Para simplificar el cálculo garantizando un exactitud aceptable, han surgido diferentes modelos para definir un *pseudoátomo* (la unión de varios átomos como por ejemplo un monómero) denominados *modelos de átomo unido* ampliamente utilizado para simular alcanos. En este trabajo se usará el modelo *TraPPE-UA United Atom* (Chen et al., 2001) donde es posible obtener resultados aceptables con un beneficio de ahorro de tiempo de computo (Chen & Siepmann, 1999).

### 1.8 SIMULACIÓN POR MONTE CARLO

La simulación por MC está relacionada con la ocurrencia de diferentes estados que varían principalmente por la posición de las partículas en el sistema evaluado sin tener en cuenta la velocidad. No obstante, la energía cinética no puede ser despreciada. Su aporte en la función de partición es obtenida de manera analítica y la posición de la partículas, así como la energía potencial, son consideradas cuando se genera el colectivo(Ungerer et al., 2005). Cuando se describe la función de partición, por ejemplo la del ensamble canónico(D. Frenkel & Smit, 1996), se establece la ecuación:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{r_i} \exp(-\beta U(r_i)) dr_i \int_{p_1} \exp(-\beta K(p_i)) dp_i \quad (21)$$

En la anterior ecuación,  $K$  es la energía cinética y por lo tanto, depende del momento  $p_i$ ;  $U$  es la energía potencial y depende de la posición  $r_i$  y  $h$  es la constante de Planck. Como ya se mencionó, la integral de la parte cinética se puede obtener de manera analítica por lo que la Ecn. (21) puede ser escrita como(D. Frenkel & Smit, 1996)(Mike P Allen & Tildesley, 1989)(Sadus, 2002):

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N!} \int_{s_i} \exp(-\beta U(s_i)) ds_i \quad (22)$$

Donde

$s_i$  es la posición adimensional. Teniendo en cuenta la Ecn. (22) la probabilidad de ocurrencia es obtenida mediante:

$$P_{NVT} = \frac{1}{Q_{NVT}} \left( \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \exp(-\beta U) \right) \quad (23)$$

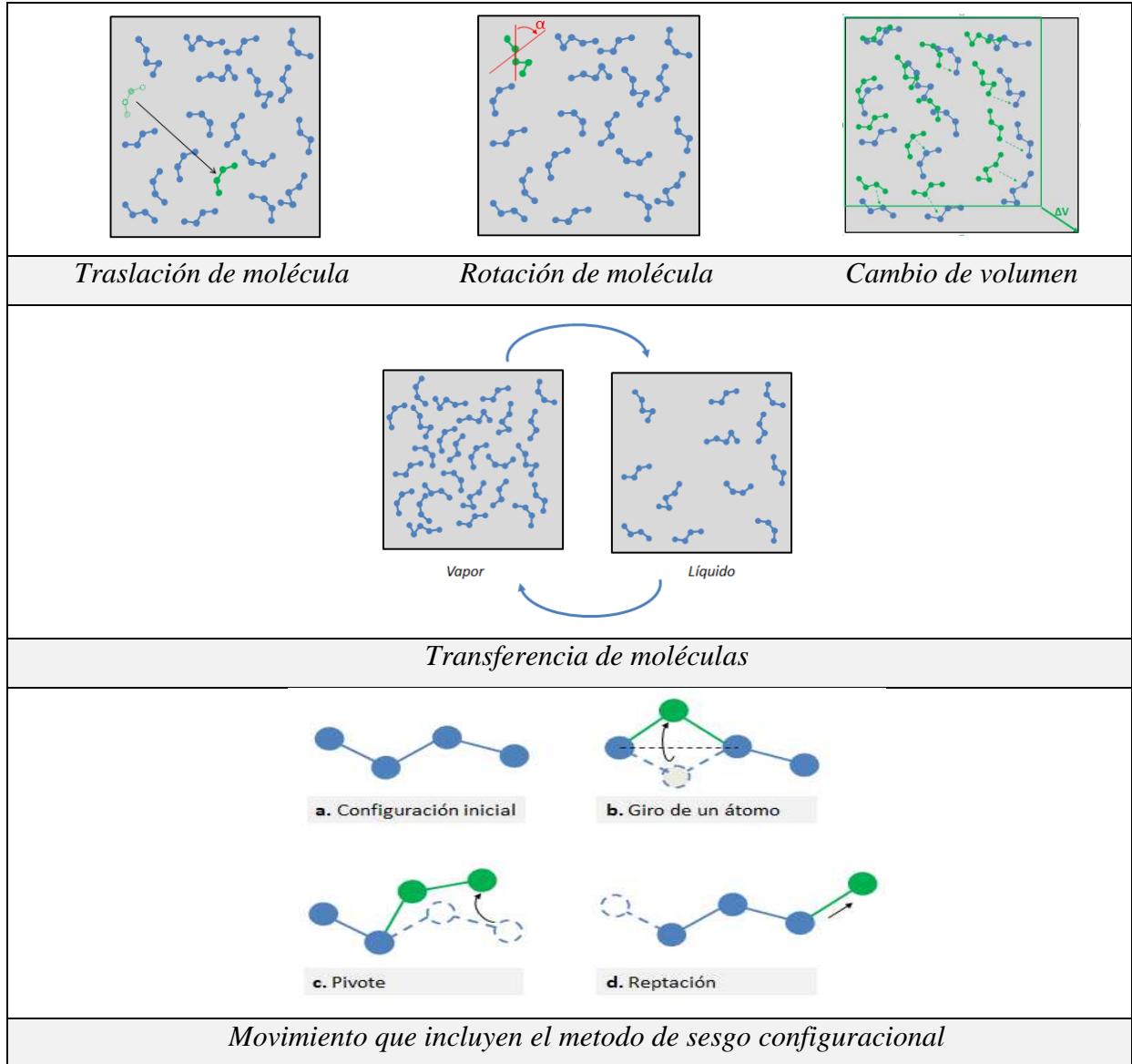
Para construir el colectivo, Monte Carlo usa un método estadístico que transforma el sistema de una configuración a otra, de acuerdo a una probabilidad de transición seleccionada acorde al colectivo requerido. Dicha técnica, es denominada *Cadena de Markov* (D. Frenkel & Smit, 1996) (Sadus, 2002) (Ungerer et al., 2005) (Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, & Teller, 1953). Luego de que una cantidad de cambios aleatorios en el sistema han sido aceptados, es posible garantizar que se ha obtenido un sistema representativo del colectivo, y por lo tanto, es posible realizar otros cambios aleatorios donde se calculan las propiedades promedios del sistema. Dichas iteraciones que representan cambios de configuración son denominadas *movimientos de Monte Carlo*.

### 1.8.1 Movimientos usados en Monte Carlo

Existen diferentes movimientos que son seleccionados de acuerdo al colectivo y al modelo molecular (rígido o flexible) evaluado y se clasifican como *Movimientos estándar* y *Movimientos basados en sesgos estadísticos*. Los estándares utilizados en la mayoría de los colectivos son: traslación, rotación, cambio de volumen, eliminación-adición de moléculas, transferencia de moléculas. *Los Movimientos basados en sesgos estadísticos* están relacionados con cadenas moleculares como los alcanos y disminuyen la probabilidad de aceptación de movimientos debido a la menor opción de encontrar espacios vacíos que permitan reubicar dichas cadenas y por lo tanto, el tiempo de computo puede aumentar considerablemente.

Con el objeto de mitigar este efecto, han surgido movimientos no aleatorios que favorecen la relación de aceptación de movimientos (Ungerer et al., 2005). La metodología para realizar

los movimientos se denomina el *sesgo configuracional* (en inglés, *configurational bias*) (de Pablo, Laso, & Suter, 1992) (Smit, 1995) .



**Figura 14.** Representación gráfica de los movimientos en simulaciones con Monte Carlo

Este modelo se basa en la característica de flexibilidad de la molécula y por tanto brinda la propiedad de hacer crecer una molécula en diferentes direcciones. Dicho crecimiento se realiza mediante la ejecución de diferentes ensayos en  $k$  localizaciones con posiciones  $r_k$  en

las cuales se puede ubicar el próximo átomo de la molécula. De acuerdo con Ungerer(Ungerer et al., 2005) en el movimiento basado en sesgo configuracional, la posición del nuevo átomo es seleccionada entre las  $k$  localizaciones con una probabilidad estimada .

$$p(r_i) = \frac{\exp(-\beta u(r_i))}{\sum_{k=1}^{k_{max}} \exp(-\beta u(r_k))} \quad (24)$$

Donde  $u(r_k)$  es el incremento de energía potencial debido a un nuevo átomo en la posición  $r_k$ . Este mismo proceso es aplicado para el siguiente átomo, hasta que se alcance el final de la cadena. La energía potencial  $u(r_k)$  incluye una componente interna (intramolecular: tracción, flexión y torsión) y energía externa (intermolecular), por lo tanto, se puede decir que la construcción de la molécula sigue un camino no aleatorio.

### 1.9 Simulación de la nucleación en fluidos gaseosos

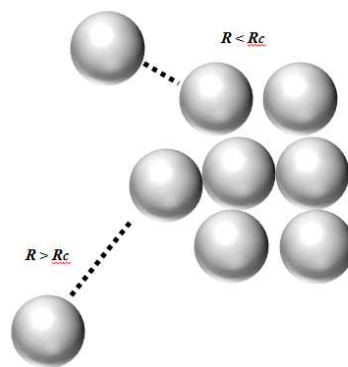
El código escrito para la simulación del proceso de nucleación en gas natural por el método Monte Carlo, tiene en cuenta algunas consideraciones (descritas en el anexo C) dadas por diferentes autores(Mike P Allen & Tildesley, 1989; D. Frenkel & Smit, 1996; J. Frenkel, 1939; Sadus, 2002) que permiten mejorar la de exactitud de los resultados y disminuir el tiempo de computo.

En esta sección se presentan los conceptos relacionados con la estimación del tamaño de clústeres y la densidad de números de clústeres que son los datos de entrada para la simulación del crecimiento de gota y la velocidad de nucleación como parámetro de comparación con resultados experimentales.

**Tabla 1.** *Movimiento de Monte Carlo de interés en el estudio*

MOVIMIENTO	CRITERIO DE ACEPTACIÓN	APLICACIÓN (COLECTIVOS)
Traslación		En todos los colectivos
Rotación	$acc_{o \rightarrow n} = \min(1, \exp(-\beta[U(n) - U(o)]))$	En todos los colectivos con moléculas rígidas
Pivote		En todos los colectivos con moléculas flexibles
Cambio de volumen.	$acc_{o \rightarrow n} = \min(1, \left(\frac{V+\Delta V}{V}\right)^N \exp(-\beta(U(n) - U(o) + P\Delta V)))$	En NPT y GIBBS
Inserción de moléculas	$acc_{inserción} = \min\left(1, \frac{VP_o}{(N_i + 1)k_b T} \exp(-\beta[U(n) - U(o)] - \beta\mu_i)\right)$	En $\mu$ VT
Eliminación de moléculas	$acc_{elimina} = \min\left(1, \frac{(N_i + 1)k_b T}{VP_o} \exp(-\beta[U(n) - U(o)] - \beta\mu_i)\right)$	En $\mu$ VT
Transferencia de moléculas	$acc_{transferencia} = \min\left(1, \frac{N_i^A V^B}{V^A N_i^B + 1} \exp(-\beta(\Delta U^A - \Delta U^B))\right)$ Si la transferencia es de cadenas largas (alcanos), es necesario criterios adicionales de aceptación de sesgos configuracionales.	En GIBBS
Reptación		
Recrecimiento	$p(r_i) = \frac{\exp(-\beta u(r_i))}{\sum_{k=1}^{kmax} \exp(-\beta u(r_k))}$	En todos los colectivos con moléculas flexibles
Giro de un átomo en una molécula		

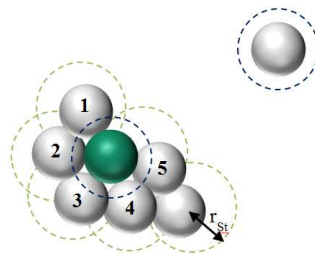
**1.9.1 Definición y detección de clúster en simulación molecular** Aunque intuitivamente la definición de un clúster puede ser obvia, en simulación molecular es requerido un concepto consistente para establecer de manera clara las condiciones de frontera del proceso a analizar. En el caso de clúster de líquidos y más específicamente para fluidos volátiles, debido a su movilidad es necesario caracterizar el clúster mediante las posiciones. El método microscópico tradicional para la definición de clúster, consiste en establecer una restricción geométrica (Ford, 2004) sobre las ubicaciones moleculares y en algunos casos, restricciones relacionadas con la escala de tiempo y longitud. Un ejemplo es la definición establecida para sistemas mono-atómicos, basada en el *criterio de cluster de Stillinger (CCS)* (Ver Figura 15) que lo define como un grupo de moléculas en el cual, cada una tiene al menos una molécula vecina a una distancia máxima de uno o dos diámetros atómicos (Esfera de Stillinger) (Stillinger Jr, 1963). Esta definición es muy usada porque el algoritmo necesario para la detección de clúster con este criterio es relativamente simple de implementar sin embargo, puede generar errores.



**Figura 15.** Definición Stillinger, una molécula es considerada parte de un clúster si se encuentra a una distancia  $r_m$  de una molécula constituyente del clúster

Una alternativa es el *criterio de clúster basado en energía (CCE)*, que lo define como un grupo de moléculas donde cada una tiene al menos una molécula vecina en el grupo, con un valor de energía de interacción menor a un valor de energía crítica  $U_{cl}$ . Los dos componentes que hacen parte de la energía de interacción son la energía cinética y potencial. Si la energía cinética es más baja que la energía potencial, los átomos probablemente estén unidos físicamente a un clúster (Hill, 2013).

La otra alternativa utilizada con Monte Carlo, es la definición de clúster relacionada con el número de átomos o moléculas que son vecinas de otra, denominada como *número de coordinación* (Zhukhovitskii, 1994). Dependiendo de las condiciones, el número de moléculas en el clúster líquido puede estar en el rango entre 4 a 8 moléculas o átomos. Teniendo en cuenta este conocimiento, nació otra definición de clúster denominado *tWF* (ten Wolde y Frenkel) (ten Wolde & Frenkel, 1998). Este modelo define el clúster como una molécula o átomo que tiene al menos 5 vecinos como se muestra en la Figura 16. Con esta alternativa se elimina los errores del criterio de Stillinger. Este método tiene la particularidad de operar adecuadamente con átomos con fuerzas de unión débiles, como las interacciones de van der Waals. En caso de sistemas metálicos, el modelo comienza a tener inconvenientes de indeterminación.



**Figura 16.** Representación gráfica del método de detección de clúster *tWF*

**1.9.2 Cálculo de la Energía Libre de Gibbs** Un parámetro importante en el proceso de nucleación, es la energía libre de Gibbs entre dos estados  $\Delta G_n$ . La ecuación que relaciona el número promedio de núcleos líquidos  $N_n$  (el subíndice  $n$  representa el tamaño del cluster) con  $\Delta G_n$  en un sistema con una fase gaseosa es (ten Wolde & Frenkel, 1998):

$$\langle N_n \rangle = N \exp(-\beta \Delta G_n) \quad (25)$$

Donde  $\langle N_n \rangle$  corresponde al número de núcleos promedio con  $n$  moléculas y  $N$  es el número total de moléculas en el sistema simulado. Este promedio corresponde al número de núcleos detectados en las diferentes configuraciones obtenidas en una simulación por Monte Carlo.

De la Ecn. (26) se puede deducir que el cálculo de  $\Delta G_n$  se reduce a la estimación de  $\langle N_n \rangle$ . Adicionalmente, Kalikmanov (Kalikmanov, 2013) define la función de distribución de probabilidad de formación de núcleos  $P(n) = \langle N_n \rangle / N$ , por lo tanto la Ecn. (26) puede describirse como:

$$\langle P(n) \rangle = \exp(-\beta \Delta G_n) \quad (26)$$

No obstante, experimentos realizados indican que las barrera de energía libre de nucleación es comúnmente del orden de  $75k_B T$ , lo que puede significar que la probabilidad de encontrar un núcleo de tamaño crítico podría ser del orden de hasta  $10^{-30}$ , por tanto, la simulación convencional con el Método Monte Carlo brindaría resultados con inexactitudes altas.

Una alternativa utilizada para obtener un mejor resultado en la predicción del tamaño de clúster es el uso del denominado *muestreo sombrilla* (Mike P Allen & Tildesley, 1989; Chen et al., 2001; D. Frenkel & Smit, 2001; Kästner, 2011; Mills & Andricioaei, 2008). Este método

consiste, en sumar un término ficticio a la energía del sistema (como *sesgo*) que permita realizar un muestreo más eficiente a lo largo de las coordenadas del sistema (Kästner, 2011). El método puede ser realizado en una o varias simulaciones (llamadas ventanas), distribuyendo los muestreos ficticios entre los estados evaluados. El potencial ficticio denotado por  $w_i$ , correspondiente a la ventana  $i$ , es un término que depende de las coordenadas del fenómeno evaluado; en este caso el tamaño del núcleo.

$$E(\mathbf{r})^b = E(\mathbf{r})^u + w_i(\mathbf{n}) \quad (27)$$

Donde  $E(\mathbf{r})^b$  (el superíndice  $b$  indica una variable con sesgo) es la energía del sistema con el potencial de sesgo  $w_i(\mathbf{n})$ , mientras  $E(\mathbf{r})^u$  representa la energía sin el potencial de sesgo. De este modo, utilizando el muestreo sombrilla la Ecn. (26) puede ser rescrita como (Kästner, 2011; Shen & Debenedetti, 1999; ten Wolde & Frenkel, 1998):

$$P(\mathbf{n})_i^u = \frac{P(\mathbf{n})_i^b \exp[-\beta w_i(\mathbf{n})]}{\langle \exp[-\beta w_i(\mathbf{n})] \rangle} \quad (28)$$

Donde  $P(\mathbf{n})_i^u$  corresponde a la distribución de probabilidad de formación de núcleos de tamaño  $n$ , sin el potencial de sesgo (que corresponde al que se requiere estimar) y  $P(\mathbf{n})_i^b$  corresponde a la distribución de probabilidad obtenida adicionando el potencial de sesgo. El potencial de sesgo puede variar en cada ventana, de tal forma que evalúe diferentes tamaños de clúster específico que se encuentran dentro del rango de tamaños esperados. Han surgido dos familias de potenciales de sesgo que podrían ser utilizadas: los potenciales de sesgos armónicos y los sesgos adaptativos, siendo el primero el más utilizado.

Frecuentemente se usa un sesgo armónico simple que cuenta con solo dos parámetros;  $n_{ref}$  y una constante  $k$  (Kästner & Thiel, 2006):

$$w_i(\mathbf{n}) = \frac{k}{2} (\mathbf{n} - \mathbf{n}_{ref})^2 \quad (29)$$

El parámetro  $\mathbf{n}_{ref}$ , es el número de moléculas en un núcleo de referencia y es seleccionado varios de estos, distribuido uniformemente a lo largo del rango tamaño de núcleos donde se espera que este el tamaño de núcleo crítico. Con respecto al número de ventanas, Kastner manifiesta que su aumento, disminuye el error estadístico, sin embargo el tiempo de computo aumenta considerablemente. Por lo tanto, es necesario lograr un equilibrio entre error estadístico y tiempo de simulación. Por otro lado, la selección del valor de  $k$  se convierte en la decisión crítica. En términos generales,  $k$  debe ser suficientemente grande para guiar el sistema por encima de la barrera de energía libre. Sin embargo, valores muy grandes pueden generar distribuciones muy pequeñas y desviarse aún más de la realidad. Existen algunas alternativas propuestas en la literatura (Kästner, 2011) para determinar  $k$  que requieren un estudio detallado del sistema evaluado; también existen valores de  $k$  recomendados por los autores (D. Frenkel & Smit, 2001).

## 2 Metodología de estudio

Con el objetivo de plantear un modelo adecuado para el estudio de nucleación en fases gas-líquido para gas natural a presiones cercanas a 40 bar, se planteó la metodología descrita a

continuación y representada de manera esquemática en la Figura 17. Cada uno de sus pasos se describe a continuación, salvo el paso 4 el cual puede consultarse en el Apéndice C y que está relacionado con algunos detalles al momento de generar el algoritmo de simulación.

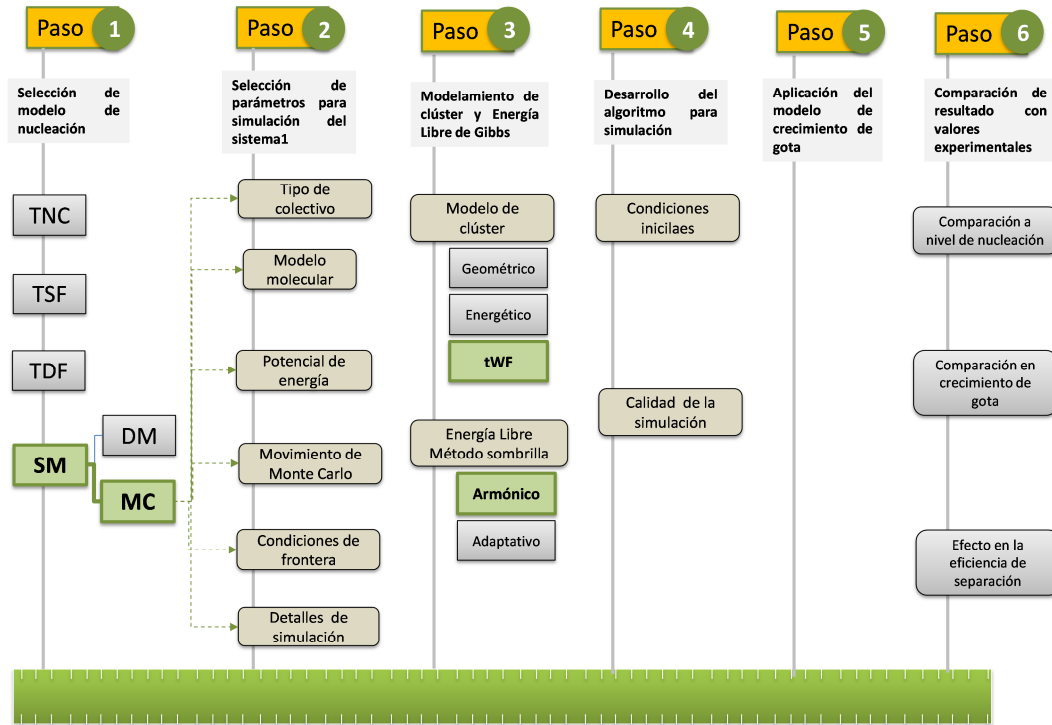


Figura 17. Representación gráfica de la metodología

## 2.1 SELECCIÓN DEL MODELO DE NUCLEACIÓN - PASO 1

El trabajo inició identificando las variables de entrada requeridas para la simulación del proceso de nucleación y la final estimación del tamaño del núcleo. Para esto, fue necesario una revisión de los principales conceptos fenomenológicos y termodinámicos que nos permitieran conocer mejor el proceso de nucleación como son: la condiciones de metaestabilidad, la noción de supersaturación, teorías de crecimiento de gota y la cinética de nucleación.

La selección del modelo de nucleación se basó, en la evidencia encontrada en la literatura sobre el acuerdo entre las respectivas predicciones teóricas y los resultados experimentales de sistemas similares al gas natural. Como resultado, se seleccionó la Simulación Molecular, debido a su versatilidad y robustez. Entre los dos modelos de simulación molecular se decidió por el método Monte Carlo por tratarse de un fenómeno que puede evaluarse como cuasi estático (ver numeral 1.4).

## **2.2 Selección de parámetros para simulación del sistema- paso 2**

Después de haber definido como método a usar la simulación por Monte Carlo, se establecieron los criterios y condiciones de frontera que permitan desarrollar una simulación que represente el fenómeno a evaluar.

**2.2.1 Software para desarrollo de la simulación** La alternativa más práctica para realizar la simulación por MC, podría ser el uso de un software comercial como: ABALONE, BOSS, Macromodel, Materials Studio, MedeA Gibbs, pi-qmc, TINKER, etc. Sin embargo, estos software están limitados en términos de potenciales intermoleculares, disponibilidad de diferentes movimientos de Monte Carlo, versatilidad para sistemas multicomponentes (típicamente solo dos componentes), entre otros (Ungerer et al., 2005),.

Adicionalmente, el uso de un software ya desarrollado limita el conocimiento sobre el comportamiento del experimento propuesto y la capacidad para variar las condiciones. Para evitar estas limitaciones, en este trabajo se desarrolló el algoritmo en el software MATLAB,

ya que es una de las herramienta más potentes para simulación con Monte Carlo (Casarin, 2013).

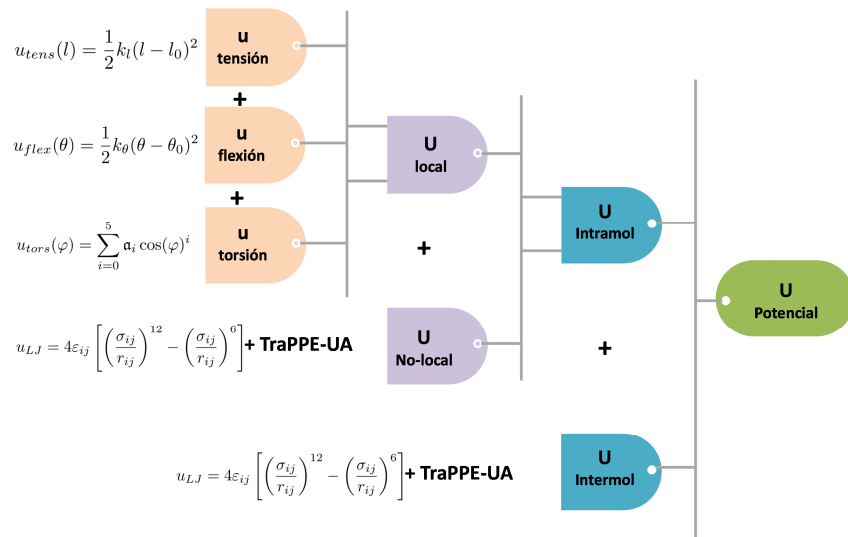
**2.2.2 Definición de los colectivos a utilizar** Establecido el software, se procedió a definir el colectivo (Ver numeral 1.5.1) que representa mejor el fenómeno de nucleación en un fluido gaseoso compuesto de diferente alcanos a presión y temperatura constante. La selección se basó en los alcances de aplicación de cada y las recomendaciones y experiencias de diferentes autores consultados que han simulado nucleación (ten Wolde & Frenkel, 1998)(Chen et al., 2002)(Fransen, 2015) (Shen & Debenedetti, 1999). Por consiguiente, se seleccionó el colectivo NPT (para proceso isobárico e isotérmico) y como complemento para calcular propiedades como la densidad de fases, se utilizó el colectivo de Gibbs.

**2.2.3 Definición del modelo molecular** Es necesario fijar el modelo molecular, con el fin de seleccionar el modelo a utilizar en el cálculo de la energía y los movimientos de Monte Carlo. Por tratarse de un sistema que contiene moléculas relativamente largas como el hexano e incluso nonano, se consideraron todas como moléculas flexibles, es decir que no tienen una estructura ni distancias entre pseudoátomos fijas. El modelo desarrollado considera alcanos lineales debido a que los alcanos con ramificaciones, ciclo alcanos, anillos aromáticos y compuestos polares están presentes en muy pequeñas concentraciones en el gas natural.

**2.2.4 Definición del modelo matemático para cálculo de la energía Total del**

**Sistema** La energía total fue estimada utilizando el potencial de Lennard Jones y las interacciones intramoleculares.

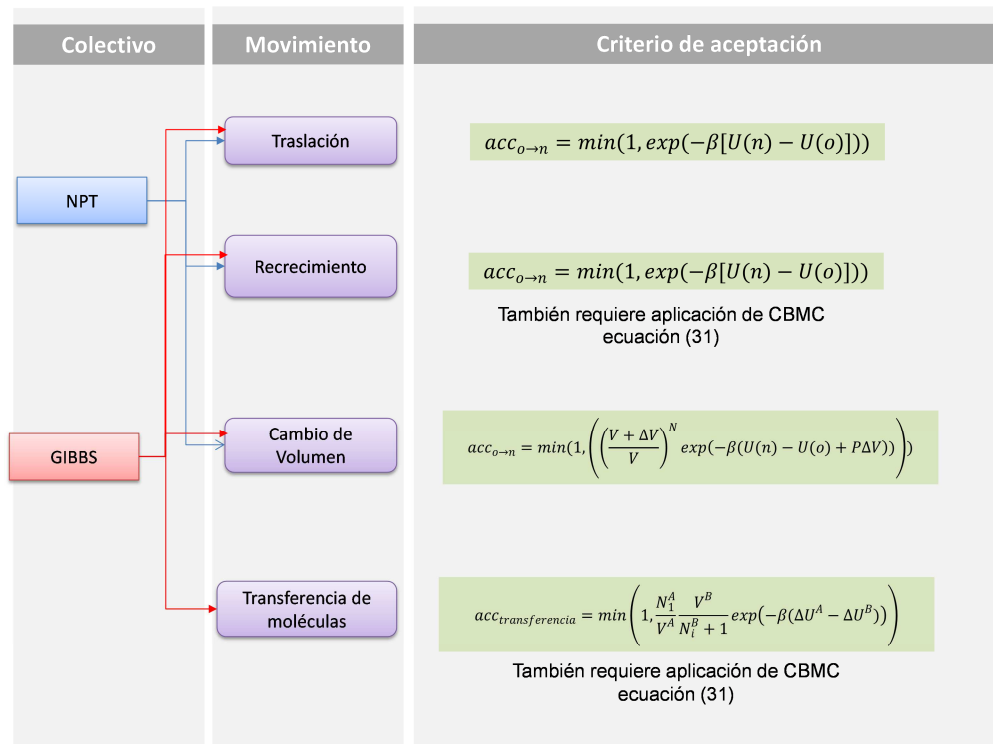
Para esta última, por tratarse de moléculas flexibles es necesario incluir las interacciones por tensión, flexión y torsión entre átomos. En la Figura 18 se muestra en forma resumida el modelo adoptado para el cálculo de energía total que incluye las Ecs. (15) a la (20). Ahora bien, para la simplificación de los cálculos fue utilizado el método TraPPE-UA que considera un monómero dentro de una cadena de alcano, como un pseudo átomo.



**Figura 18.** Esquema de modelo matemático para cálculo de la energía del sistema

**2.2.5 Selección de los movimientos de Monte Carlo** La simulación de Monte Carlo incluyó los movimientos estándar y asociados con la metodología de sesgo configuracional (también conocida por sus sigla en inglés: CBMC), los cuales permiten mejorar el desempeño de la simulación las clases de moléculas consideradas. En la Figura 19 se puede evidenciar los diferentes movimientos utilizados en cada colectivo.

Por último, fue necesaria definir las condiciones de frontera para la ejecución de la simulación. Adicionalmente, se adoptaron algunos métodos que permiten la reducción de tiempos de cómputo como es el caso de la técnica de radio de corte(D. Frenkel & Smit, 2001) que consiste en definir distancias máximas en las cuales se consideran interacciones entre moléculas y fuera de esta distancia las interacciones se consideran cero, de esta forma disminuir cálculos innecesarios que influyan muy poco en el resultado final.



*Figura 19. Representación gráfica de los colectivos y movimientos de Monte Carlo seleccionados para su aplicación en la simulación.*

### 2.3 Modelamiento del clúster y de la energía libre de Gibbs- paso 3

En términos generales, no se cuenta con un criterio para la definición de clúster aplicable a todos los sistemas que experimentan el proceso de nucleación. Los criterios de energía (Chen et al., 2002) y tWF (ten Wolde & Frenkel, 1998) (Shen & Debenedetti, 1999) han sido aplicados en diferentes estudios en sistema con alcanos y compuestos similares. Debido a la practicidad, el criterio tWF propuesto por ten Wolde (ten Wolde & Frenkel, 1998) fue seleccionado para el desarrollo del algoritmo de cálculo (Mike P Allen & Tildesley, 1989). De otro lado, la técnica de muestreo sombrilla (D. Frenkel & Smit, 2001) (Chen et al., 2002) (Shen & Debenedetti, 1999) (ten Wolde & Frenkel, 1998) con el potencial de sesgo armónico (Chen et al., 2001) (Stillinger Jr, 1963) (Kästner, 2011) fueron utilizados para el cálculo de la energía libre del proceso de nucleación. En el potencial de sesgo armónico es necesario definir dos parámetros: el tamaño de núcleo de referencia  $n_{ref}$  y la constante de fuerza  $k$ :

- El tamaño de núcleo de referencia  $n_{ref}$  varió entre el valor de clúster mínimo de acuerdo al criterio de clúster tWF (5 moléculas) y a un valor máximo que es definido de acuerdo a los resultados de tamaños máximos de clúster obtenidos en las primeras simulaciones utilizando el muestreo sombrilla.
- El valor de la constante de fuerza  $k$ , depende de las características propias del sistema simulando. Sin embargo, ten Wolde (ten Wolde & Frenkel, 1998) recomienda valores entre

0,01 y 0,1, no obstante, fue necesario realizar pruebas preliminares de simulación para determinar cuáles valores de  $k$  dan una detección adecuada del clúster.

Para realizar el análisis de los resultados de simulaciones con el método sombrilla, se utilizó el método de integración sombrilla (Stecher, Bernstein, & Csányi, 2013) (Kästner, 2011) estima *los tamaños de gota probables y la probabilidad de formación de gota*, la cual es obtenida como el promedio ponderado de las probabilidades individuales obtenidas en cada ventana con la siguiente ecuación:

$$P(\mathbf{n})^u = \sum_i^{\text{ventana}} p(\mathbf{n})_i P(\mathbf{n})_i^u \quad (30)$$

Donde  $p(\mathbf{n})_i$  es un peso ponderado, el cual es obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$p(\mathbf{n})_i = \frac{a_i}{\sum_j a_j}, \quad a(\mathbf{n})_i = N_i P(\mathbf{n})_i^b \quad (31)$$

Donde  $N_i$  corresponde al número de ciclos utilizados para cada ventana. A partir de  $P(\mathbf{n})^u$  es posible obtener la barrera de energía libre de Gibbs con la Ecn. (26). De esta forma, se obtiene el tamaño de clúster y la barrera de energía libre de Gibbs. El **Paso 4** que consiste en la estrategia de desarrollo del algoritmo para la simulación por Monte Carlo se encuentra resumido en el Anexo C.

## 2.4 Modelamiento del crecimiento de gota- paso 5

La densidad de número de clúster  $\rho(n)$ , para cada tamaño de clúster detectado  $n$ , fue calculada utilizando la Ecn. (11). Adicionalmente para efecto de comparación con resultados experimentales, se calculó la velocidad de nucleación mediante la Ec. (B.16) del Apéndice B.

Esta ecuación es tomada de la TNC y comúnmente utilizada por todos los autores, pero la barrera de energía es estimada por simulación molecular.

El crecimiento fue simulado numéricamente de acuerdo con el modelo propuesto por Young (Young, 1993) el cual es detallado en el Anexo F y desarrollado en MATLAB. La simulación se realizó de acuerdo a la metodología definida en dicho estudio, teniendo como datos de entrada: la composición del gas, la presión y temperatura establecida y el tamaño de clúster con su respectiva densidad de número de núcleos calculada con el modelo de nucleación. El resultado final es el radio máximo de gota, el cual puede ser utilizado como dato de entrada para diseño de sistemas de separación gas-líquido en la industria del gas natural.

## **2.5 Comparación con resultados experimentales - paso 6**

Con el fin de realizar una validación de los datos obtenidos de la simulación, se realizó una comparación con resultados experimentales reportados en la literatura. No obstante, debido a la dificultad actual de medir partículas en suspensión de tamaño manométrico (tamaños típicos en núcleos de condensado), se ha optado por tomar como variable de comparación la velocidad de nucleación. Las comparaciones se realizaron para sistema con heptano puro a bajas presiones y mezcla de metano/nonano a alta presión.

Adicionalmente, se realizó la comparación del tamaño de gota calculado mediante la integración de los dos estudios (nucleación y crecimiento de gota) contra resultados experimentales seleccionados de la literatura. El parámetro de comparación fue el tamaño de la gota y se realizó análisis para mezcla de metano/nonano y gases naturales. Por último, se

realizó una evaluación del efecto de utilizar datos de diámetro de gotas empíricos versus los obtenidos en este trabajo; sobre la eficiencia en separadores gas/líquido de alta presión (Otto & Monsen, 2012).

### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo, se discute de manera detallada:

- La metodología (sección 3.1) utilizada para garantizar que el sistema simulado alcance el equilibrio (o convergencia), es decir, que sus propiedades representan adecuadamente el sistema evaluado dentro de unos límites permisibles, pero tratando de disminuir el tiempo de cómputo.
- En la sección 3.2, se presenta la estrategia utilizada para la detección de clúster en los sistemas evaluados, sus dificultades y un método alternativo para aumentar la capacidad de detección de clúster.
- En la sección 3.3 se discute la estrategia de estimación de la barrera de energía ( $\Delta G$ ), la velocidad de nucleación y el tamaño crítico de clúster que es el dato de entrada para el cálculo del crecimiento de gota.
- En la sección 3.4 se presentan la comparación entre las velocidades de nucleación obtenidas de la simulación contra resultados experimentales de la literatura, incluyendo las causas posibles de las desviaciones.

- En la sección 3.5, se realiza el cálculo del crecimiento de gota a partir de los resultados obtenidos con la metodología de nucleación. Los resultados de crecimiento de gota son comparados con resultados experimentales y con los modelos actuales utilizados en la industria para estimación de la gota. Adicionalmente, se discuten las posibles causas de las desviaciones.
- Por último, en la sección 3.6, es realizado un análisis del impacto de usar tamaños de gota predichos por MC versus los obtenidos empíricamente sobre la eficiencia del proceso de separación gas-liquido.

### 3.1 Evaluación de equilibrio de un sistema

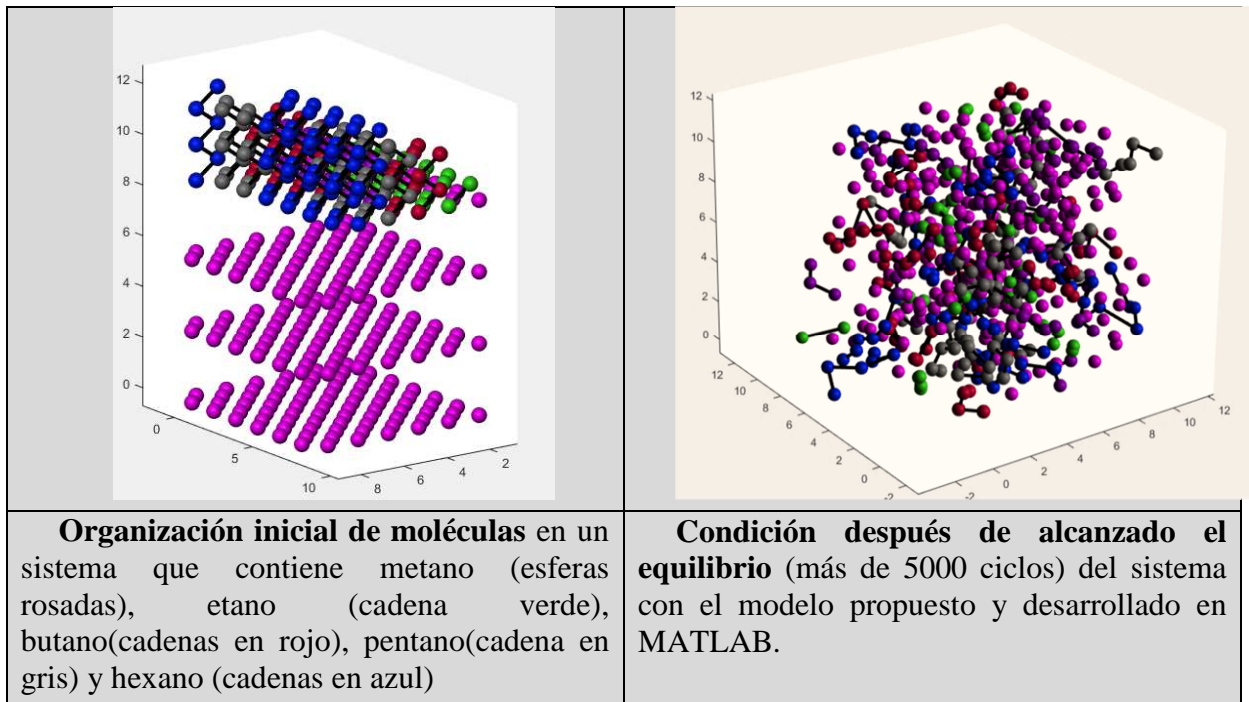
Las simulaciones para la predicción del tamaño de gota de condensado en mezclas de alcanos similares a gas natural, fueron realizadas utilizando composiciones de los gases descritos en la Tabla 2. El sistema denominado “Heptano” se utilizó para realizar comparación con los resultados de nucleación experimentales descritos en la referencia(Chen et al., 2002); la mezcla “metano/nonano” fue usada para realizar la comparación de nucleación y crecimiento de gota con los resultados descritos por Looijmans (Looijmans, Luijten, Hofmans, & Van Dongen, 1995) y Luijten(Luijten, 1998). La velocidad de nucleación y el tamaño de gota fueron estimados para gases cuya composición es dada en la Tabla 2:.

**Tabla 2.** Composición típica de las mezclas gases evaluados.

Componente	Unidades	Heptano	metano/nonano	Gas natural*
metano $CH_4$	[mol/mol]	--	0,99	0,81
etano $C_2H_6$	[mol/mol]	--	--	0,025

propano $C_3H_8$	[mol/mol]	--	--	0,01
n-butano $C_4H_{10}$	[mol/mol]	--	--	0,01
n-pentano $C_5H_{12}$	[mol/mol]	--	--	0,01
n-hexano $C_6H_{14}$	[mol/mol]	--	--	0,01
n-heptano $C_7H_{16}$	[mol/mol]	1,0	--	--
n-nonano $C_9H_{20}$	[mol/mol]	--	0,01	--
Nitrogeno $N_2$	[mol/mol]	--	--	0,05
Dióxido de Carbono $CO_2$	[mol/mol]	--	--	0,075
Presión total del sistema	kPa	6,5	2500 a 4000	2200 a 4000
	reducida		0,03 a 0,1	0,1
Temperatura de nucleación/crecimiento	K	245	240 a 265	240
	reducida	1,6	1,6 -1,8	1,6
Punto cricondetérmica	K		348 (a 4591 kPa)	310 (a 6800 kPa)
Punto cricondebárico	kPa		18091 (a 285 K)	15072 (a 255 K)

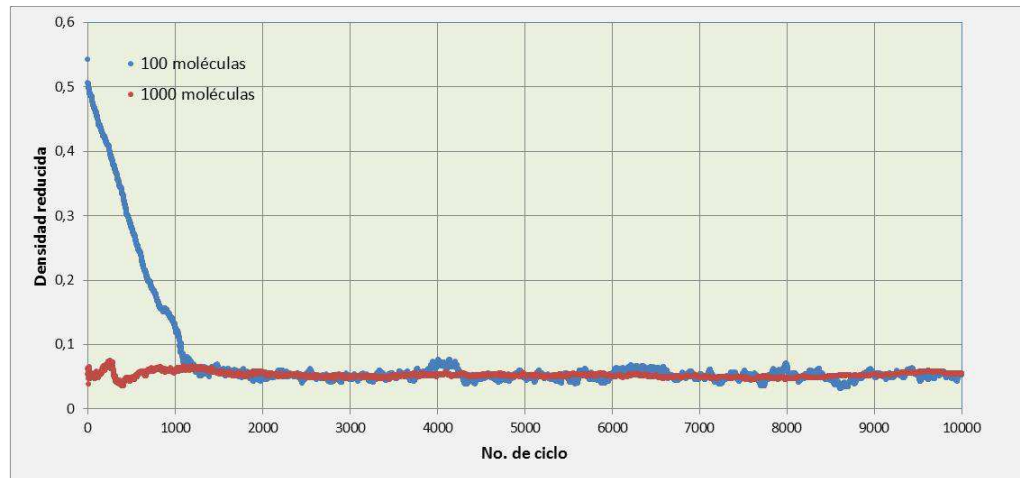
Con el objeto de determinar el número de ciclos requeridos para alcanzar el equilibrio del sistema (ver Figura 20), se realizaron simulaciones usando las composiciones dadas en la Tabla 2 para el “Gas natural” a presiones entre 20 y 40 bar y temperatura entre 240 y 265 K. En la literatura (Michael P Allen, 2004) (Sadus, 2002), se ha usado la variación de la energía del total del sistema (en el colectivo NVT) y la densidad (en colectivos NPT y Gibbs) como variables que indican la convergencia de la simulación de acuerdo al número de ciclos.



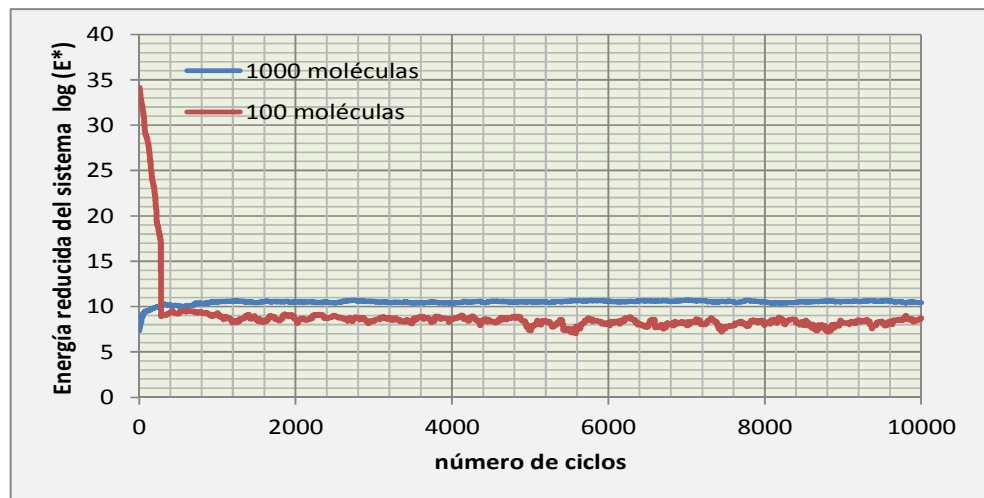
*Figura 20. Representación gráfica espacial (en unidades de longitud reducida) de ubicación de las moléculas antes y después de la simulación realizada para alcanzar el equilibrio de un sistema con colectivo NPT con la mezcla “Gas Natural” de la tabla 4.*

Diferentes simulaciones fueron realizadas considerando 10000 ciclos<sup>5</sup>, para dos (2) sistemas compuestos por 100 y 1000 moléculas considerando el colectivo NPT. En la Figura 21, muestran los resultados de densidad reducida como función el número de ciclos para el gas natural bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, pero con un número de moléculas y caja de simulación inicial diferente. Es evidente de la figura que las dos simulaciones alcanzan una condición de equilibrio similar (densidad reducida similar). Como información complementaria, en la Figura 22 se observa el monitoreo de la energía reducida del sistema bajo evaluación (para mejorar la visualización se reportó el log de la energía) y su tendencia.

<sup>5</sup> Cada ciclo para colectivo NPT cuenta con 25 movimientos: 10 recrecimientos, 8 traslaciones, 7 cambios de volumen



**Figura 21** Resultados de simulaciones en el colectivo NPT a una presión de 40 bar y temperatura de 240K. Se monitorea la densidad reducida.



**Figura 22** Resultados de simulaciones en el colectivo NPT. Se monitorea la energía reducida. La línea roja corresponde a una simulación con 100 moléculas y en azul con 1000 moléculas.

Según la Figura 21 y la Figura 22, la convergencia para el valor de la densidad y el valor de la energía total del sistema se alcanza después de 2000 ciclos. No obstante, entre menor es el número de moléculas usadas en la simulación, mayor es la dispersión de los resultados. Esto se debe a que un movimiento de una molécula genera mayor variación si hay menor número

de moléculas en el sistema. Por otro lado, el análisis gráfico puede generar una conclusión errónea dado que depende de la escala de la gráfica, por lo que además se realizó el monitoreo periódico de la desviación estándar de grupo de datos cada 500 ciclos resultados que se resumen en la Tabla 3. Se destaca de estos resultados, que después de los 5000 ciclos (sombreado en verde en la Tabla 3), la desviación estándar de los valores de densidad reducida para la simulación con 1000 moléculas se estabiliza a un valor promedio cercano a 0,051 y una desviación estándar de 0,0011, que corresponde a una desviación estándar relativa de aproximadamente 2%.

**Tabla 3.** Valor promedio de densidad reducida y desviación estándar para los grupos de datos de cada 500 ciclos, donde se puede evidenciar la estabilidad a partir del grupo No 10, que corresponde a ciclos mayores a 5000.

No. De Grupo de 500 ciclos	Promedio de densidad reducida	Desviación estándar del promedio
1	0,3942	0,0625
2	0,1913	0,0044
3	0,0706	0,0023
4	0,0534	0,0018
5	0,0515	0,0015
6	0,0490	0,0017
7	0,0497	0,0010
8	0,0558	0,0012
9	0,0567	0,0015
10	0,0494	0,0010
11	0,0492	0,0011
12	0,0493	0,0011
13	0,0513	0,0011
14	0,0526	0,0010
15	0,0509	0,0008
16	0,0516	0,0011
17	0,0519	0,0010
18	0,0498	0,0006

19	0,0517	0,0010
20	0,0508	0,0011

Para el caso de la simulación con 100 moléculas la desviación estándar fue del orden en 0,008 para una densidad reducida promedio de 0,049 que corresponde a una desviación estándar relativa de 16%. Es evidente que con pocas moléculas en la simulación, se presenta una dispersión mayor en los resultados y por lo tanto una mayor probabilidad de error estadístico en el resultado final, pero la inclusión de más moléculas requiere mayor consumo de tiempo en el cómputo, por tal razón es necesario tener en cuenta el balance entre estos dos aspectos. Para efectos del estudio aquí desarrollado, se consideró una desviación estándar relativa de 2% como aceptable por lo tanto, el uso de mínimo 1000 moléculas o un poco más en una simulación, se considera adecuado.

Es importante resaltar que el equilibrio para la mezcla de “metano y nonano” fue conseguido en 4000 ciclos (100000 movimientos); asimismo, para las demás mezclas, “gas natural” y “heptano”, la consecución del equilibrio llegó hasta 5000 y 9000 ciclos, respectivamente. Esto se debe a que es más difícil la aceptación de movimientos para cadenas largas, incrementando el tiempo de cómputo. En el caso del gas natural, el metano que es el componente principal, es la molécula más corta; por lo tanto los tiempos de cómputo son más cortos. Por ejemplo, para alcanzar el equilibrio en la mezcla de gas natural con 1100 moléculas, se requirieron 48 horas de cómputo; mientras que para el sistema con Heptano y 800 moléculas se requirieron 120 horas<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> El computador utilizado para las simulaciones cuenta con las siguientes especificaciones: 8Gb de ram y procesador Core i7.

**3.1.1 Validación de los resultados obtenidos con el modelo de simulación propuesto.** Con el objeto de realizar una validación de los resultados obtenidos con el modelo propuesto utilizando el colectivo NPT, 10000 ciclos adicionales de generación fueron efectuados después de los ciclos de equilibrio para el cálculo de la densidad molecular media de todo el sistema. Esta corresponde al valor promedio en cada ciclo del número de moléculas dentro de la caja de simulación dividido entre el volumen de dicha caja. El valor obtenido fue comparado con la densidad molecular obtenida por medio de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) con constantes actualizadas de la base de datos de propiedades termodinámicas dadas por el NIST<sup>7</sup>. La comparación se realizó para la mezcla de gas natural y metano-nonano a presiones entre 10 y 68 bar y temperaturas entre 240 y 280 K. Adicionalmente para cada valor reportado fue estimada la incertidumbre (U) estadística del valor de densidad obtenido por el método Montecarlo utilizando la metodología Ungerer (Ungerer et al., 2005). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 4.** Resultados de comparación de simulación molecular propuesta en este estudio en colectivo NPT versus los cálculos obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación de estado SRK y las constantes termodinámicas dadas por la base de dato de NIST.

Mezcla	Presión	Temperatura	Densidad simulada		Densidad según SRK	Desviación porcentual
			Promedio	U*		

<sup>7</sup> National Institute of Standards and Technology de E.E.U.U.

--	Bar	K	kmol/m <sup>3</sup>	kmol/m <sup>3</sup>	kmol/m <sup>3</sup>	--
Gas Natural	68	240	6405	± 354	6700	4,4%
	40	240	3425	± 140	3480	1,6%
		227	3842	± 130	4081	-5,8%
		280	2720	± 115	2525	5,6%
metano	10	240	518	± 32	541	4,4%
/nonano	40	240	2542	± 105	2640	-3,7%

*Nota:* \*La incertidumbre fue estimada con un nivel de confianza de aproximadamente el 95%

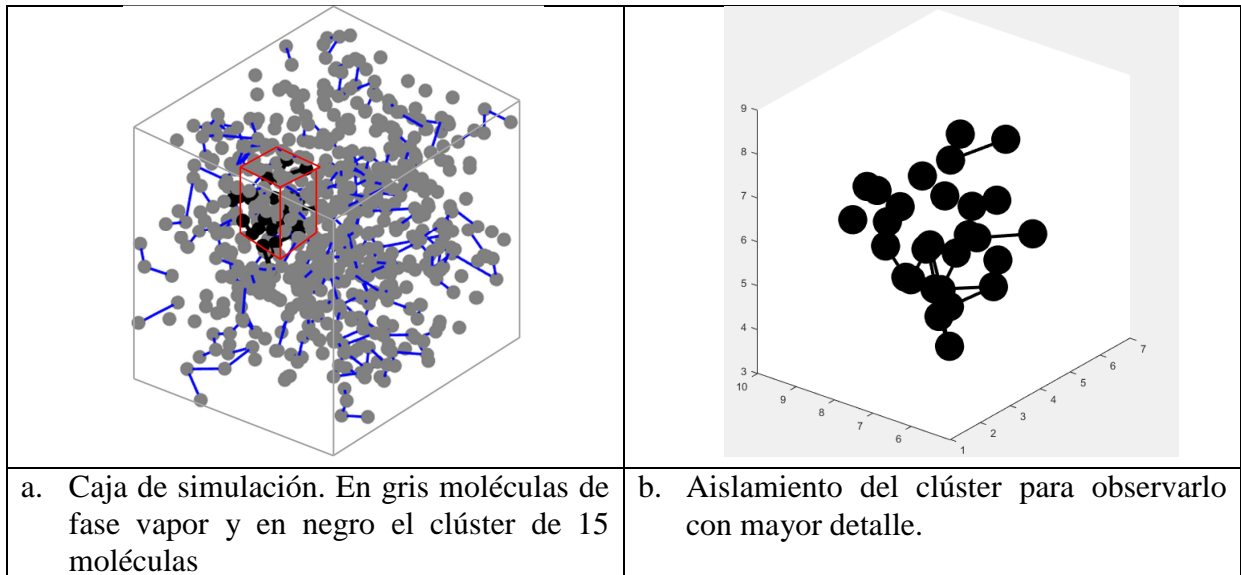
De la Tabla 4, se puede concluir que existe una desviación entre la simulación y la ecuación de estado SRK inferior a 6%. Algunos estudios reportan desviaciones de SM con ecuaciones de estado que oscilan entre 3% y 18% (Liu, Li, & Lu, 2000) por lo tanto los resultados obtenidos usando el colectivo NPT se consideran aceptables. Las incertidumbres relativas obtenidas fueron reportadas en unidades absolutas (kmol/m<sup>3</sup>), en valores relativos puede evidenciarse que oscila entre 4% y 6% relativo al valor de densidad promedio. Dicha incertidumbre son similares a las desviaciones obtenidas al comparar con SRK. Si se quisiera disminuir dicha incertidumbre, será necesario aumentar la cantidad de moléculas incluidas en la caja de simulación, pero es necesario tener en cuenta que el costo de cómputo aumentaría considerablemente.

### 3.2 Detección y cuantificación de tamaño de clúster

Después de los 10000 ciclos de generación, diferentes propiedades fueron calculadas y la formación y el tamaño de los clúster fueron muestreados. Para realizar dicho muestreo de clúster, se seleccionó el método de definición de clúster **tWF**, utilizando como distancia

crítica ( $r_{crit}$ ) entre pseudoátomos de diferentes moléculas, un valor no mayor de  $1,5\sigma_{ref}$ ; donde  $\sigma_{ref}$  corresponde al diámetro atómico de referencia, que para este caso, es el diámetro de la molécula de metano  $CH_4$  (Apéndice D) con un valor de 3,73 Å.

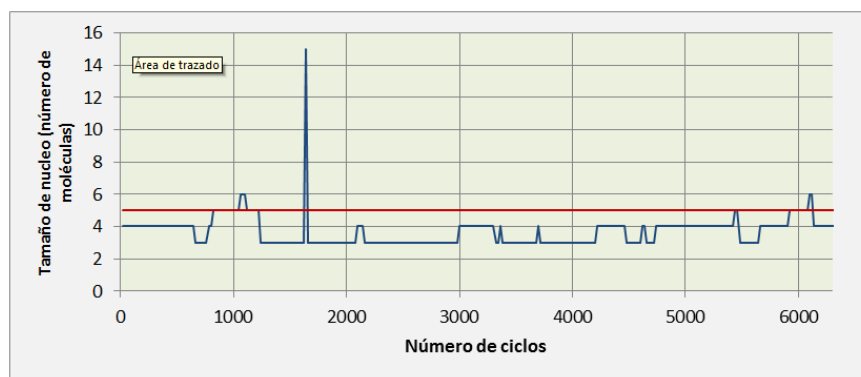
Para el desarrollo del algoritmo de detección de clúster, se tomó como referencia el modelo propuesto de Allen (Mike P Allen & Tildesley, 1989), modificándolo para su aplicación a moléculas conformadas por cadenas de pseudoátomos. En la Figura 23, se puede observar una caja de simulación de aproximadamente 600 moléculas (mezcla de alcanos desde metano hasta hexanos) a 40 bar donde se detectó un clúster de 15 moléculas compuesto por hexanos, pentanos, metano y etano a bajas temperaturas ( $T^*=1$  correspondiente a 150 K aproximadamente).



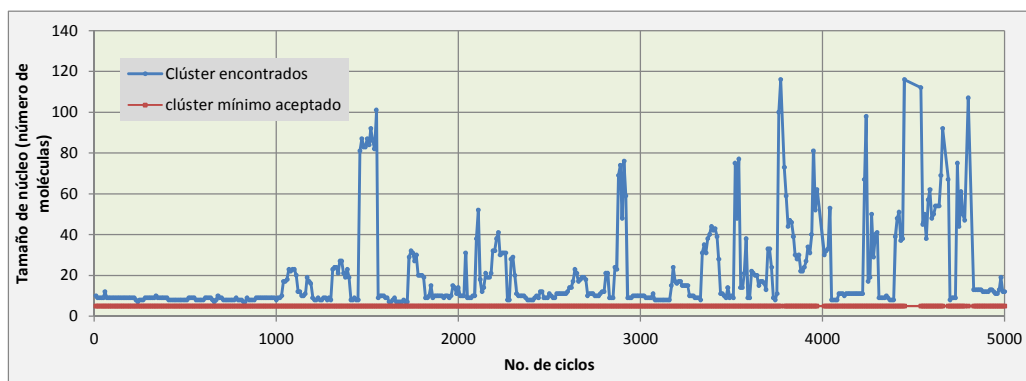
**Figura 23.** Representación gráfica de una simulación de 600 moléculas donde se detecta un clúster de 15 moléculas.

Cuando se realizaron los ciclos de producción con el colectivo NPT, a la condiciones de operación ( $P^*=0,1$  y  $T^*=1,6$ ) requeridas para su comparación con resultados experimentales, se hizo evidente la dificultad de detectar clústeres y más aún clústeres de diferentes tamaños.

De hecho, en muchas simulaciones no se detectaron clústeres. En la Figura 24, se puede observar una simulación de 10000 ciclos donde fue posible detectar apenas, dos clúster de 6 moléculas y uno de 15 moléculas. Por lo tanto, fue necesaria la aplicación de una técnica que nos permitiera muestrear de manera eficiente, los tamaños de clúster posibles en el sistema. La técnica comúnmente utilizada es el muestreo sombrilla como técnica que logra forzar la condensación y aumentar la probabilidad de muestreo de clúster de diferentes tamaños. En la Figura 25, se muestran los resultados de detección de clúster, así como su tamaño (número de moléculas), utilizando la técnica de muestreo sombrilla que se describirá en el siguiente numeral y comúnmente utilizada para el cálculo de tamaño crítico de clúster  $n^*$  y barrera de energía de Gibbs ( $\Delta G$ ).



**Figura 24.** Muestreo de clúster por el método de Monte Carlo convencional. La línea roja representa el valor mínimo de moléculas para ser considerado un clúster (>5moléculas) y la línea azul el mayor clúster encontrado.

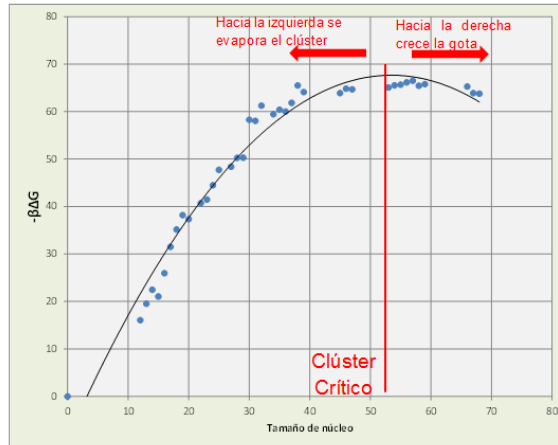


*Figura 25. Muestreo de clúster por el método de Monte Carlo utilizando el muestreo sombrilla. La línea roja representa el valor mínimo de moléculas para ser considerado un clúster (>5moléculas) y la línea azul el mayor clúster encontrado.*

### 3.3 Cálculo de la energía libre de Gibbs

El cálculo de la barrera de energía libre ( $\Delta G$ ), fue hecho para los gases “heptano” y la mezcla “metano/nonano” con el fin de poder realizar una comparación con los resultados reportados por Chen (Chen et al., 2002) y Luijten (Luijten, 1998). El colectivo usado fue el NPT con 800 moléculas y como datos de entrada se usó la composición y propiedades reportadas en la Tabla 2. Se utilizó para la estimación de la energía total del sistema, un valor radio de corte de  $2,5 \sigma_{\text{ref}}$  que permitiera simplificar el cálculo. Posteriormente, para el sistema con las condiciones en equilibrio, se realizaron simulaciones aplicando la técnica de muestreo de sombrilla con una constante de fuerza  $k_n = 0,01$  utilizada en el potencial de sesgo dada por la Ec. (29). El número de ventanas utilizadas en la técnica de muestreo sombrilla fue de 6, cada una con 10000 ciclos (en total 60000 ciclos que duraron aproximadamente 20 días) y variando el tamaño de núcleo de referencia  $n_o$  entre 5 y 150. El tamaño del núcleo más grande encontrado durante las simulaciones con la técnica de sombrilla y para el sistema bajo evaluación fue de 68 moléculas. Para el cálculo final de la barrera de energía  $\Delta G$ , se analizaron dichos resultados utilizando la técnica de integración sombrilla [Ec. (30) y (31)], obteniendo como resultados, los valores de barrera de energía libre de Gibbs adimensional ( $\beta\Delta G$ ) mostrados en la Figura 26 y donde se puede evidenciar que el tamaño de clúster crítico es cerca de 52 moléculas de heptano con una barrera de energía adimensional cercana a un valor de 65.

Realizando una comparación de estos resultados con los reportados por Chen utilizando el método AVBMC<sup>8</sup>, muestran una diferencia de cerca de 15 moléculas pero con un buen acuerdo de tipo cualitativo con el comportamiento de formación de la barrera de energía.

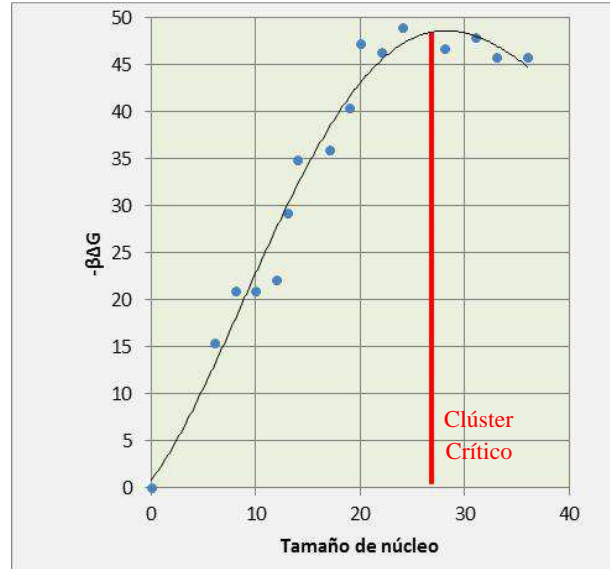


**Figura 26.** Barrera de energía libre de Gibbs como función del tamaño de clúster a un valor de supersaturación igual  $S=11$  ( $T^*=1,6$  y  $P^*=0,0002$ ). Para heptano.

En el caso del “metano/nonano”, al igual que en la simulación de heptano, se realizó inicialmente una simulación con un número de ciclos mayores a  $10^4$ , con el colectivo NPT conformada por 40000 moléculas, a una presión reducida ( $P^*$ ) de 0,1 (40 bar) y variando la temperatura reducida entre 1,6 (240 K) y 1,8 (265 K). Estas condiciones permiten obtener valores de supersaturación cercanos a 123 y 25 respectivamente. Se utilizó para la estimación de la energía total del sistema, un valor radio de corte de  $2,5 \sigma_{ref}$  que permitiera simplificar el cálculo. Posteriormente, tomando como datos de entrada la configuración de moléculas obtenida en la anterior simulación, se realizó una siguiente simulación con el mismo colectivo (NPT) y aplicando la técnica de muestreo sombrilla con una constante de fuerza  $k_n = 0,05$  utilizada en el potencial de sesgo dado por la Ecn. (29). El número de ventanas utilizadas en

<sup>8</sup> AVBMC: algoritmo de Monte Carlo propuesto por Chen(Chen et al., 2001) y denominado así, por sus siglas en inglés “Aggregation-Volume-Bias Monte Carlo.

la técnica de muestreo sombrilla fue de 6, cada una con 10000 ciclos y haciendo variar el tamaño de núcleo de referencia  $n_o$  entre 5 y 50.

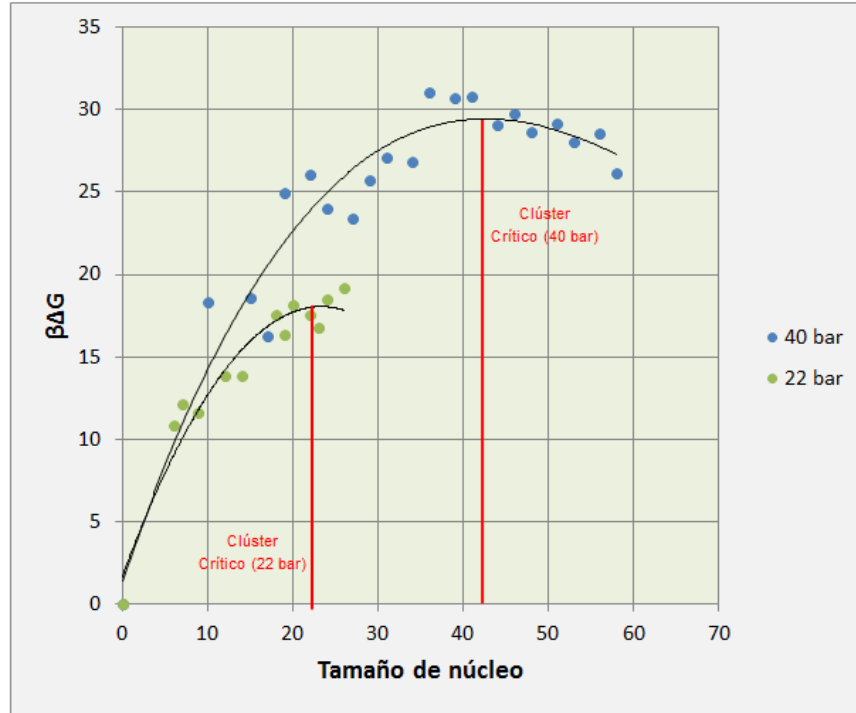


**Figura 27.** Barrera de energía libre de Gibbs como función del tamaño de clúster a un valor de supersaturación igual  $S=123$  ( $T^*=1,6$  y  $P^*=0,1$ ). Para la mezcla “metano/nonano”.

El tamaño del núcleo más grande durante las simulaciones con la técnica sombrilla y para el sistema bajo evaluación fue de 46 moléculas. El tamaño de caja del sistema alcanzó una longitud  $L=50$ , y se puede decir que dicho tamaño fue lo suficientemente amplio comparado con el tamaño del clúster más grande detectado de longitud  $L_{cluster}=10$ . Para el cálculo final de la barrera de energía  $\Delta G$ , se analizaron dichos resultados utilizando la técnica de integración sombrilla, obteniendo como resultados, los mostrados en la Figura 27. En este caso, el tamaño de clúster crítico fue de aproximadamente 26 moléculas 10 de las cuales son de metano, 3 de propano, 3 de butano, 4 de pentano y 5 de hexano.

Para el caso de la mezcla de gas natural no hay resultados que permitan comparar la nucleación pero si resultados de crecimiento de gota a 22 bar. En la Figura 28, se muestra los

resultados obtenidos de la estimación de la energía libre de Gibbs para la detección del clúster crítico a 22 bar y 40 bar. Para el caso de la simulación a 22 bar, se encontró un clúster crítico de 22 moléculas (hexano, pentano, butano y metano) y para 40 bar de 41 moléculas.



**Figura 28.** Barrera de energía libre de Gibbs como función del tamaño de clúster a un valor de supersaturación en el hexano aproximadamente de  $S=1,9$  ( $T^*=1,6$  y  $P^*=0,1$ ). Para la mezcla “Gas natural”.

### 3.4 Comparación con la velocidad de nucleación

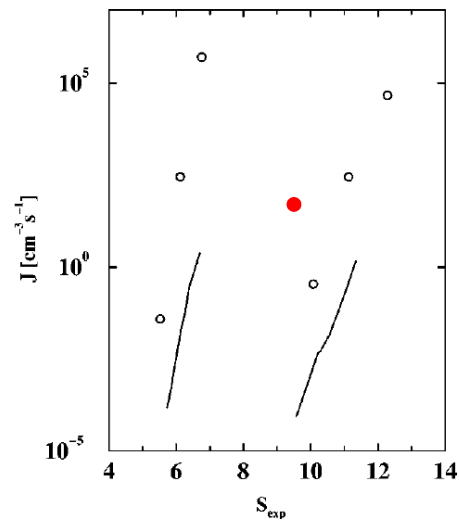
Como se ha mencionado, el parámetro utilizado para comparación entre resultados experimentales y modelos teóricos es la velocidad de nucleación  $J$ , la cual puede ser estimada mediante la ecuación (B.16) dada por la teoría de nucleación, (Shen & Debenedetti, 1999):

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = \frac{\rho_{vap}^2}{\rho_{liq} S} \left(\frac{2\gamma}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Donde  $J_0$  es un factor que depende principalmente de la temperatura. Sin embargo, en este trabajo, fue calculado a partir de la TNC (Anexo B), que expresa que  $J_0$  es inversamente proporcional al valor de la supersaturación ( $\frac{1}{S}$ ). En la Ec. (32)  $\rho_{vap}$  y  $\rho_{liq}$  corresponden a las densidades del vapor y líquido supersaturados,  $\gamma$  es la tensión superficial y  $m$  es la masa molecular. Los valores de densidad fueron calculados con el colectivo de Gibbs, a excepción del  $\gamma$ , el cual se estimó con ecuaciones de estado.

La velocidad de nucleación fue calculada para las simulaciones con los gases “heptano” y “metano/nonano” y comparada respectivamente con los resultados reportados por Chen (Chen et al., 2001) y Luijten (Luijten, 1998).

Los resultados de velocidad de nucleación para el heptano se muestran en la Figura 29 (solo se realizó una evaluación debido a la cantidad de tiempo requerida para realizar la simulación: aproximadamente 30 días), de donde se concluye que la velocidad de nucleación estimada en este trabajo es tres órdenes de magnitud mayor que la obtenida experimentalmente; pero comparable en magnitud con los resultados obtenidos por Chen(Chen et al., 2001).

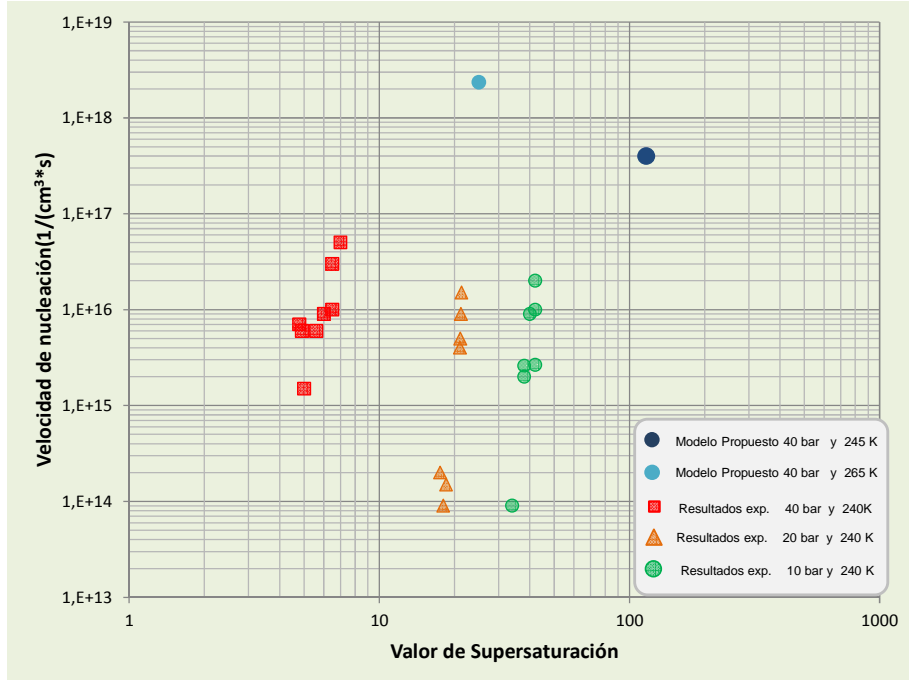


**Figura 29.** Resultados de comparación de velocidad de nucleación del heptano. La línea continua muestra los valores experimentales, los círculos vacíos los resultados reportados por Chen y el resultado obtenido con el modelo de este estudio es representado con el círculo rojo. Nota: adaptado de (Chen et al., 2002)

Respecto a los resultados experimentales de velocidad de nucleación del sistema “metano/nonano” a 40 bar, es importante mencionar, que estas pruebas se han realizado a bajas temperaturas (240 K) y concentraciones menores a 0,001mol/mol, obteniendo como resultado valores supersaturación entre 6 y 30. Estas particulares condiciones de operación experimentales, son debido a las limitaciones técnicas que aún persisten en los equipos de medición (Kalikmanov, 2013). Por lo tanto, para realizar simulaciones a condiciones iguales a las experimentales, sería necesario utilizar una caja de simulación con un número de moléculas de  $5 \times 10^5$  lo que representa un tiempo computacional considerable. Para evitar esta situación, y buscando obtener resultados que permitieran brindar resultados comparativos (así las condiciones no fueran completamente iguales), se realizó una simulación con las mismas condiciones de presión y temperatura pero con número de moléculas de hasta  $5 \times 10^4$ , obteniendo un valor de supersaturación cercano a 120 y posteriormente se realizó una

simulación del mismo sistema, pero aumentando la temperatura hasta 265 K, para lograr obtener un valor de supersaturación cercano a 25.

Los resultados de cálculo de velocidad de nucleación del sistema “metano/nonano” se muestran en la Figura 30, la cual incluye los resultados experimentales obtenidos en los estudios de Luijten(Luijten, 1998). En este caso existe una desviación del modelo propuesto de aproximadamente dos órdenes de magnitud con respecto a los resultados experimentales, que resulta buena, si se tiene en cuenta que comparaciones de los valores de velocidad de nucleación experimentales y teóricos tienen desviaciones típicas que oscilan entre 2 y 5 órdenes de magnitud. Estas grandes diferencias han sido atribuidas, a posibles desviaciones de los valores de la tensión superficial o el valor de supersaturación que requieren de estudios que permitan garantizar mayor robustez en su estimación.



**Figura 30.** Comparación de resultados obtenidos con el modelo propuesto y resultados experimentales tomados de (Luijten, 1998).

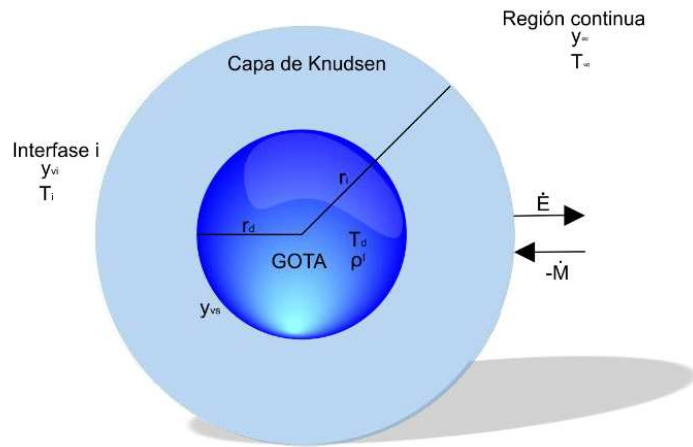
Dentro de las posibles causas de la diferencia entre los valores de velocidad de nucleación obtenidos en este trabajo y los anteriormente mencionados podrían estar:

- La metodología utilizada para el cálculo de  $J_0$  se basa en una ecuación obtenida a partir de la Teoría de Nucleación clásica. Para evitar este efecto se podría realizarse un estudio más detallado de dicho factor cinético, a partir de dinámica molecular.
- El criterio de definición de clúster seleccionado en la propuesta ( $tWF$ ). Actualmente existen otros modelos que podrían ser analizados en mayor detalle que permita realizar una comparación de cada una de las alternativas disponibles.
- El número de ventanas (en el estudio se usaron 6 y 7) utilizadas en el muestreo sombrilla. No hay número definido de ventanas, pero algunos estudios han propuesto realizar hasta 20 ventanas. Sin embargo, para el modelo propuesto una simulación con 20 ventanas podría durar hasta 40 días.
- Aunque los estudios experimentales usados para comparar nuestros resultados reportan la exactitud de los instrumentos con que realizan las mediciones, no se estimó la incertidumbre de los resultados de velocidad de nucleación, por lo tanto, no se conoce el nivel de confianza de los resultados. Por ejemplo, Ghosh (Ghosh, David and Bergmann, Dirk and Schwering, Regina and Wolk, Judith and Strey, Reinhard and Tanimura, Shinobu and Wyslouzil, 2010) realizó un estudio donde se estima la incertidumbre en experimentos de nucleación realizados a bajas presiones para componentes puros entre heptano y decano, reportando incertidumbres aproximadas a un orden de magnitud para velocidades de nucleación entre  $4 \times 10^{15}$  y  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Por consiguiente, resultados de velocidad de nucleación a altas presiones cuentan con un mayor nivel de incertidumbre (la

tensión superficial disminuye con el aumento de presión y por lo tanto, el tamaño de los núcleos es menor, lo que genera mayor dificultad para medición de la velocidad de nucleación.) lo que explicaría la gran diferencia entre experimentos y simulaciones.

### 3.5 CÁLCULO DE CRECIMIENTO DE GOTA

Con el fin de decidir sobre el modelo de crecimiento de gota que se debe usar, se realizó una evaluación del número de Kundsén de los sistemas bajo estudio. Esto dio como resultado, valores de  $Kn = 0,002$  para el “metano/nonano” y  $Kn = 0,0006$  para el “gas natural”; lo que indica que el modelo adecuado es el de Young, el cual es aplicable para  $Kn < 0,1$ . Este modelo es basado en ecuaciones fenomenológicas de balances de masa y energía en diferentes regiones que son esquemáticamente representadas en la Figura 31.



**Figura 31.** Representación gráfica del modelo de Young y reportada por Luijten(Luijten, 1998)

En la Figura 31, se muestra una región continua (azul oscura) que representa la gota de líquido de donde se obtiene dos ecuaciones (balance de masa y energía), la capa de Knudsen que representa una zona de transición entre evaporación y condensación de moléculas en la gota donde se obtiene, y la región continua externa que es solo fase gaseosa. Se realiza balance de masa y energía en cada una de estas regiones para obtener seis ecuaciones con seis variables que se detallan en el anexo F. La solución de este conjunto de ecuaciones fue obtenida numéricamente usando el Software Matlab y dando como datos de entrada, la densidad de número de gotas y el tamaño de núcleo obtenidos previamente por la simulación de Monte Carlo. Como resultado se obtuvieron curvas de tamaño de gota versus tiempo bajo condiciones isobáricas (40 bar) e isotérmicas (240K) para la mezcla metano/nonano. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 32 y la Tabla 5.

**Tabla 5.** Resultados de tamaño de clúster y tamaño de gota obtenidos por cada modelo y experimento para la mezcla de metano/nonano a 40 bar.

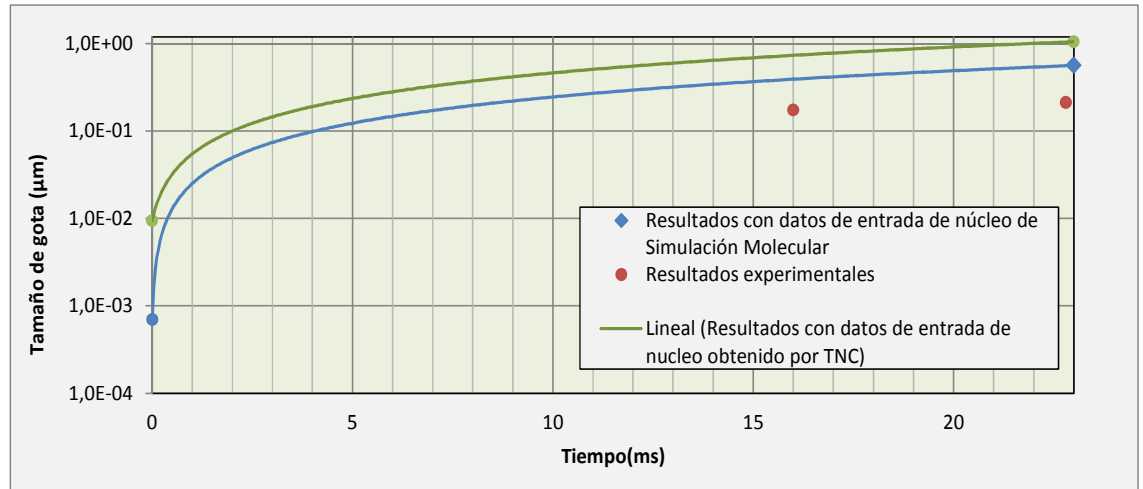
Modelo	Tamaño de cluster	Densidad de número de cluster	Tamaño de gota	Tiempo
	μm	# de moléculas/m <sup>3</sup>	μm	ms
Resultados de Luijten(Luijten, 1998)	--	--	0,21	23
Resultados de este estudio	0,0007	7,14E+05	0,56	23
Resultados TNC y Young	0,009	6,20E+09	1,45	23
Resultado utilizando diagrama GPSA(Gas Processors Suppliers Association, 2004)	--	--	0,05 a 10	--
Resultado utilizando modelo empírico Kataoka (Kataoka, Isao and Ishii, Mamoru and Mishima, 1983)	--	--	12	--

Los resultados experimentales usados para la comparación, fueron tomados de Luijten (Luijten, 1998) para un tiempo cercano a los 23 ms, encontrándose una diferencia de aproximadamente 0,35  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 5, también se incluyeron estimados del tamaño de gota utilizando la TNC y el método de Young resultando en una diferencia de 0,84  $\mu\text{m}$  respecto al valor experimental. En la Tabla 5, también se muestran valores estimados de tamaño de gota obtenido de expresiones empíricas utilizadas en la industria para el diseño y evaluación de desempeño de separadores gas líquido y que corresponden a:

- ✓ El uso diagramas que muestran el intervalo de diámetros típicos de gota en función del tipo de proceso a que es sometido el fluido gaseoso. Estos diagramas son descritos en el Anexo D (tomado de la GPSA (Gas Processors Suppliers Association, 2004)). Para el caso de evaluación se seleccionó el fenómeno neblina (por tratarse de nucleación homogénea) por lo tanto el radio de gota estaría entre 0,05 y 10  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Ecuaciones desarrolladas a partir de resultados experimentales (Kataoka, Isao and Ishii, Mamoru and Mishima, 1983) para el cálculo del diámetro de gota:

$$d_{v50} = 0.01 * \left( \frac{\sigma}{\rho_g V_g^2} \right) Re^{2/3} \left( \frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{-1/3} \left( \frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{2/3} \quad (33)$$

Donde,  $d_{v50}$  corresponde al diametro medio de la gota,  $Re$  es el número de Reynolds (asumiendo mayor a 500.000),  $\sigma$  es la tensión superficial del líquido,  $\rho_g$  y  $\rho_l$  la densidad del gas y del líquido respectivamente,  $\mu_g$  y  $\mu_l$  viscosidad del gas y del líquido respectivamente,  $V_g$  la velocidad del gas (se asume velocidades típicas entre 10 y 20 m/s). Como resultado el radio de clúster mínimo es 12  $\mu\text{m}$ .



**Figura 32.** Resultados de simulación de crecimiento de gota en mezcla de metano/nonano a 40 bar utilizando como datos de entrada la nucleación por TNC y la simulación propuesta del presente estudio comparada con resultados experimentales de (Luijten, 1998)

Es claro entonces, que hay una desviación de aproximadamente un orden de magnitud entre el tamaño de gota obtenido experimentalmente por Luijten y los modelos típicamente utilizados en la industria del gas. Esta diferencia contrasta, con las pequeñas desviaciones obtenidas con el modelo propuesto basado en la teoría de Young en conjunto con la nucleación simulada por Monte Carlo.

Sin embargo, no fue posible realizar una comparación directa con gases naturales reales, ya que estos pueden incluir hasta 20 componentes, que incluyen ciclo-alcanos y aromáticos, lo que representa un costo computacional considerable en la aplicación del método de Monte Carlo. Por lo tanto, se decidió utilizar una composición aproximada en el modelo propuesto y la cual se muestra en la Tabla 2. Los resultados obtenidos con el método propuesto se muestran en la Tabla 6.

En las pruebas con gas natural, se evidencia una desviación entre el resultado experimental de (Luijten, 1998) y el de GPSA o Kataoka (utilizados en la industria) con desviaciones de un orden de magnitud. Ahora bien, comparando la experimentación con el modelo propuesto (simulación molecular + modelo de Young) se evidencia una desviación cercana a 1  $\mu\text{m}$ , la cual podría considerarse como una desviación razonable al momento de utilizar dicha información para el diseño de separadores gas-líquido en gas natural. Por otro lado, los estimados del tamaño de gotas obtenidos por TNC y el modelo de Young, presentan una desviación cercana a 2,7 $\mu\text{m}$  con respecto al valor experimental, posiblemente debido a los valores de entrada obtenidos de tamaños de clúster por la TNC para el modelamiento del crecimiento de gota.

**Tabla 6.** Resultados de tamaño de clúster y tamaño de gota obtenidos por cada modelo y experimento para la mezcla de gas natural a 22 bar.

Modelo	Tamaño de clúster	Densidad de número de clúster	Tamaño de gota
	$\mu\text{m}$	$1/\text{m}^3$	$\mu\text{m}$
Resultados exp. Luijten*	--	--	0,85
Resultados de este estudio	0,000695	2,02E+13	2,09
Resultados TNC y Young	0,00151	4,20E+12	3,67
Resultado utilizando diagrama GPSA(Gas Processors Suppliers Association, 2004)	--	--	0,05 a 10
Resultado utilizando modelo empírico Kataoka(Kataoka, Isao and Ishii, Mamoru and Mishima, 1983)	--	--	15

Para conocer el impacto de dichas diferencias en la eficiencia de separación, a continuación se hace un análisis basado en el modelo matemático de eficiencia propuesto por

Monsen(Otto & Monsen, 2012) en función del diámetro de gota para separadores gas-liquido verticales.

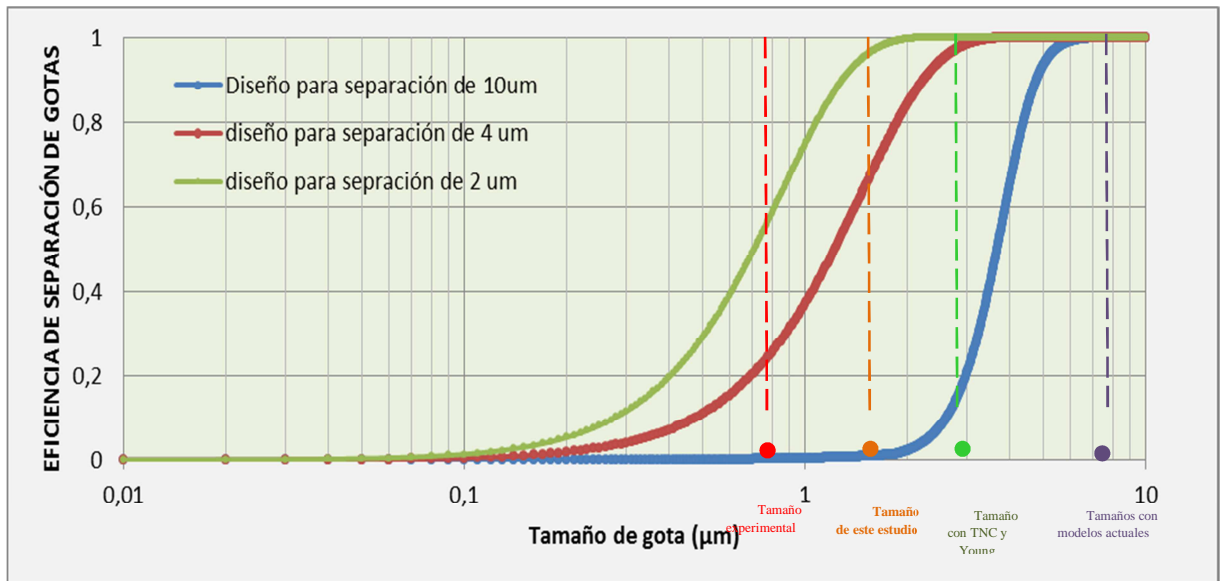
### 3.6 Sensibilidad del cálculo de tamaño de gota en eficiencia de separadores gas-liquido.

Para el análisis de sensibilidad del tamaño de gota en procesos de separación a bajas y altas presiones, se utilizó el modelo matemático de estimación de eficiencia de separación propuesto por Monsen(Otto & Monsen, 2012) para el diseño de separadores verticales. Este modelo que pretende mejorar la eficiencia de separación, ha sido usado ampliamente en Noruega(Brigadeau, 2007) y los Países Bajos. El estudio de Monsen(Otto & Monsen, 2012) propone y compara experimentalmente un modelo para la estimación de la eficiencia de separadores ciclónicos en función del tamaño de la gota. Dicho modelo se reduce a la siguiente ecuación:

$$\eta_c = \frac{1}{1 - \left\{ \exp \left[ \frac{D_p \beta (\rho_l - \rho_g) \omega^2 h \varepsilon}{18 \mu_g U_{sup}} \right] \right\}} \quad (3)$$

- $D_p$  : Diámetro de la gota en [m]
- $\beta$  : Es un factor adimensional que relaciona la estructura de la malla utilizada para la coalescencia de las gota y oscila entre 0,7 y 1,0
- $\rho_l, \rho_g$  : Corresponde a las densidades del gas y liquido respectivamente. Dadas en [kg/m<sup>3</sup>]
- $\omega^2$  : Frecuencia de giro para casos de separadores centrífugos. Dados en [1/s]
- $h$  : Altura de la malla utilizada para la coalescencia. Dada en [m]
- $\varepsilon$  : Porosidad de la malla. Es adimensional y depende de la densidad de la malla.
- $\mu_g$  : Viscosidad dinámica del gas dada en kg/m.s
- $U_{sup}$  : Velocidad superficial. Relación del caudal de gas y área transversal del separador dada en [m/s]

Este modelo se desarrolló en MATLAB y los datos utilizados y relacionados con las características de las mallas, fueron los propuestos Monsen(Otto & Monsen, 2012). Los datos de densidades, viscosidad y tamaño de gota fueron obtenidos utilizando la ecuación de estado SRK. Se supone un diseño de separador para retiro del 100% gotas de tamaño de 10  $\mu\text{m}$  (valor máximo reportado por GPSA en la Tabla 6). Con esta información se construyó una curva de eficiencia para el separador propuesto, el cual varía en función del tamaño de la gota como se muestra en la Figura 33. En esta figura se muestra la probable eficiencia que se obtendría en el retiro de diferentes tamaños de gotas definido por cada uno de los modelos y el experimental.



**Figura 33.** Resultados de modelo de eficiencia de separadores diseñados a 22 bar simulación de crecimiento de gota en mezcla de gas natural utilizando como datos de entrada la nucleación por TNC y la simulación propuesta del presente estudio comparada con resultados experimentales de (Luijten, 1998)

En el ejemplo de la Figura 33, donde se puede observar que si se utiliza el valor de diámetro obtenido con el modelo propuesto (2  $\mu\text{m}$ ) para el diseño del proceso de separación,

se obtiene la curva verde con eficiencia del 99% para retiro de gotas de tamaño modeladas, pero una eficiencia aproximada de 80% para gotas de tamaño obtenidos experimentalmente (0,9  $\mu\text{m}$ ). Ahora bien, si se diseña el proceso de separación basado en el diámetro de gota obtenido con la TNC y modelo de Young (3  $\mu\text{m}$ ) se obtiene línea roja con una eficiencia del 99% para gotas mayores y con una eficiencia de 30% para separación de las gotas de tamaño obtenidos experimentalmente (0,9  $\mu\text{m}$ ). Para el caso de los métodos utilizados por la industria (GPSA y Kataoka) para estimación del tamaño de gota (10 $\mu\text{m}$ ), las separaciones de tamaños de gotas obtenidas experimentalmente podría ser menores al 5%.

Basado en lo anterior, los resultados muestran que el uso del modelo de predicción de tamaño de gota propuesto en este estudio contribuye a una mitigación del efecto de dicho parámetro en la eficiencia de procesos de separación gas-liquido dado que se obtiene un diámetro más cercano al valor medido de manera experimental.

#### **4 Conclusiones**

Este estudio se enfocó a la predicción de tamaño de gota formado en el proceso de condensación de gas natural, simulando las dos etapas presentes en este fenómeno: la nucleación y el crecimiento de gota. La simulación de nucleación gas-liquido se realizó combinando la Técnica de Monte Carlo y las técnicas de sesgo configuracional; para la simulación de configuración de cadenas de alcanos, se utilizó la técnica de muestreo sombrilla para el cálculo de la barrera de energía y el modelo tWF para la detección de clúster. Dichas simulaciones fueron realizadas a presiones entre 10 y 40 bar en un colectivo isobárico e isotérmico (NPT) utilizando sistemas entre 700 y 2000 cadenas de moléculas (metano, etano,

propano, butano, pentano, hexano, heptano, nonano) y considerando cada molécula como una serie de pseudoátomos, unidos mediante el modelo TraPPE-UA. La segunda etapa: el modelo de crecimiento de gota fue simulada utilizando el modelo fenomenológico propuesto por Young, teniendo en cuenta que el número de Knudsen para las diferentes mezclas evaluadas siempre fue menor a 0,1 eso significa que los balances de masa son regidos por régimen de difusión.

Para la evaluación de la nucleación, durante las simulaciones iniciales, se observó que el número de ciclos en el que se alcanza el equilibrio del sistema varía, dependiendo de las condiciones termodinámicas, el número de moléculas de cada componente y los tipos de movimiento de Monte Carlo seleccionados. Por lo tanto, dentro de este estudio se consideró necesario siempre evaluar la desviación estándar de un número de simulaciones definidas (500 ciclos) y monitorearla periódicamente hasta alcanzar un límite permisible que para este caso fue un valor de desviación estándar de 2% relativo a la densidad reducida. Ahora bien, Los resultados finales obtenidos de nucleación usando el colectivo NPT para el sistema de heptano se compararon con resultados experimentales de Chen (Chen et al., 2002), encontrando una desviación de tres órdenes de magnitud, resultado esperado de acuerdo a los estudios revisados en el estado del arte que oscilan entre 2 y 10 órdenes de magnitud y adicionalmente se encontró una buena correspondencia (diferencia un orden de magnitud) de los resultados de barrera de energía obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por el modelo de simulación de Chen(Chen et al., 2002). Para el caso de mezcla de metano con nonano, se encontró una desviación del orden tres órdenes de magnitud entre los resultados de velocidad de nucleación

estimados en este trabajo respecto a los reportados por Looijmans(Looijmans et al., 1995) y Luijten(Luijten, 1998) a presiones entre 10 y 40 bar. Aunque esta diferencia puede considerarse está dentro de lo esperado, si se tiene en cuenta los resultados de otros estudios, por ejemplo con la TNC(Fransen, 2015), existen algunos aspectos que podrían estar generando dichas variaciones: el modelo utilizado para detección de clúster, el limitado número de ventanas utilizados en el muestreo sombrilla e incluso la dificultad para medir la velocidad de nucleación que genera una incertidumbre considerable en los resultados.

La aplicación del modelo de crecimiento de gota de Young fue realizado para la mezcla de metano con nonano entre 10 y 40 bar, obteniendo como resultado un radio máximo de gota  $0,56 \mu\text{m}$  con una desviación positiva de  $0,3 \mu\text{m}$  respecto a los resultados experimentales dado por Luijten(Luijten, 1998) . Este resultado se puede considerar aceptable, comparado con los otros métodos utilizados como la TNC más modelo de Young y modelos empíricos de la industria, en los cuales la diferencia estuvo entre  $1,5$  y  $10 \mu\text{m}$ . Adicionalmente se realizó un análisis con una mezcla de gas natural a 22 bar (contra datos experimentales de Luijten(Luijten, 1998)), donde se pudo evidenciar para el caso específico utilizado un radio máximo de gota con la metodología propuesta de  $2,09 \mu\text{m}$  y una desviación positiva con respecto al valor experimental de  $1,24 \mu\text{m}$  el cual se considera aceptable comparado con los resultados obtenidos con los demás métodos en los cuales la diferencia osciló entre  $2$  y  $14 \mu\text{m}$ .

Los resultados obtenidos al usar el modelo de eficiencia de separadores propuesto por Monsen(Otto & Monsen, 2012) reflejan que al utilizar el modelo de predicción de tamaño de gota propuesto en este estudio y para el caso específico analizado (mezclas y condiciones de operación), se obtiene un aumento considerable en la eficiencia de separación con respecto a los otros modelos de predicción de gota evaluados (debido a que se obtienen diámetros de gota con menor desviación al valor experimental) por lo tanto, el tamaño de gota cuenta con un impacto representativo en la eficiencia de los procesos de separación gas líquido. Para el caso específico estudiado, el separador diseñado con el diámetro de gota obtenido con el modelo propuesto contó con una eficiencia de 80% para los tamaños de gotas experimentales. Con los otros métodos, los separadores diseñados no alcanzaron eficiencias simuladas, mayores a 30% de retención de gotas de tamaños experimentales. Es importante tener en cuenta que el impacto del tamaño de gota en la eficiencia de separación se hace más crítico a medida que aumenta la presión de operación debido a que disminuye la tensión superficial y las gotas se hacen más pequeñas. Así mismo se hace más crítico a medida que las concentraciones de los hidrocarburos condensables se hace más pequeña.

## REFERENCIAS

- Allen, M. P. (2004). Introduction to molecular dynamics simulation. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, 23, 1–28.
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1989). *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2012). *Computer simulation in chemical physics* (Vol. 397). Springer Science & Business Media.
- Becker, R., & Döring, W. (1935). The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors. *Ann. Phys*, 24(719), 752.
- Braun, S., Kalikmanov, V., & Kraska, T. (2014). Molecular dynamics simulation of nucleation in the binary mixture n-nonane/methane. *The Journal of Chemical Physics*, 140(12), 124305.
- Brennen, C. E. (2005). *Fundamentals of multiphase flow*. Cambridge University Press.
- Brigadeau, A. H. M. (2007). Modeling and numerical investigation of high pressure gas-liquid separation.
- Casarin, R. (2013). Monte Carlo Methods Using Matlab, 46.
- Chatfield, D. (2002). Christopher J. Cramer: Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 108(6), 367–368.
- Chen, B., & Siepmann, J. I. (1999). Transferable potentials for phase equilibria. 3. Explicit-hydrogen description of normal alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5370–5379.
- Chen, B., Siepmann, J. I., Oh, K. J., & Klein, M. L. (2001). Aggregation-volume-bias Monte Carlo simulations of vapor-liquid nucleation barriers for Lennard-Jonesium. *The Journal of Chemical Physics*, 115(23), 10903–10913.
- Chen, B., Siepmann, J. I., Oh, K. J., & Klein, M. L. (2002). Simulating vapor-liquid nucleation of n-alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, 116(10), 4317–4329.
- Contreras, O. (2002). *Determinacion del equilibrio liquido-vapor de agua, aromaticos y sus mezclas mediante simulacion molecular*. thèse de l'Universit{é} de Tarragone, Espagne.
- de Pablo, J. J., Laso, M., & Suter, U. W. (1992). Simulation of polyethylene above and below the melting point. *The Journal of Chemical Physics*, 96(3), 2395–2403.
- Debenedetti, P. G. (1996). *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University

Press.

- Diemanda, J., Angélila, R., Tanakab, K. K., & Tanakab, H. (2013). Large scale MD simulations of nucleation. In *NUCLEATION AND ATMOSPHERIC AEROSOLS: 19th International Conference* (Vol. 1527, pp. 19–22).
- Dillmann, A., & Meier, G. E. A. (1991). A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase. *The Journal of Chemical Physics*, *94*(5), 3872–3884.
- Fisher, M. E. (1967). The theory of condensation and the critical point. *Physics*, *3*(5), 255–283.
- Ford, I. J. (2004). Statistical mechanics of nucleation: a review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, *218*(8), 883–899.
- Ford, I. J., Laaksonen, A., & Kulmala, M. (1993). Modification of the Dillmann--Meier theory of homogeneous nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, *99*(1), 764–765.
- Fransen, M. (2015). *Experimental study of homogeneous water nucleation in a pulse-expansion wave tube*. Technische Universiteit Eindhoven.
- Frenkel, D., & Smit, B. (1996). Understanding molecular simulations: from algorithms to applications. *Academic, San Diego*.
- Frenkel, D., & Smit, B. (2001). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (Vol. 1). Academic press.
- Frenkel, J. (1939). Statistical theory of condensation phenomena. *The Journal of Chemical Physics*, *7*(3), 200–201.
- Gas Processors Suppliers Association. (2004). *Engineering data book* (Gas Proces).
- Ghosh, David and Bergmann, Dirk and Schwering, Regina and Wolk, Judith and Strey, Reinhard and Tanimura, Shinobu and Wyslouzil, B. E. (2010). Homogeneous Nucleation of a Homologous Series of n-alkanes ( $C_iH_{2i+2}$ ,  $i = 7-10$ ) in a Supersonic Nozzle. *The Journal of Chemical Physics*, *132*, 24307.
- Girshick, S. L., & Chiu, C.-P. (1990). Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *The Journal of Chemical Physics*, *93*(2), 1273–1277.
- Hakala, R. W. (1961). A new derivation of the Boltzmann distribution law. *Journal of Chemical Education*, *38*(1), 33.
- Hill, T. L. (2013). *Statistical mechanics: principles and selected applications*. Courier Corporation.

- Hubbard, G., Denny, V. (1975). *Int. J. Heat Mass Transfer*.
- Kalikmanov, V. I. (2006). Mean-field kinetic nucleation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 124(12), 124505.
- Kalikmanov, V. I. (2013). Computer Simulation of Nucleation. In *Nucleation Theory* (pp. 113–144). Springer.
- Kalikmanov, V. I., & Van Dongen, M. E. H. (1995). Semiphenomenological theory of homogeneous vapor--liquid nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 103(10), 4250–4255.
- Kalikmanov, V. I., Wölk, J., & Kraska, T. (2008). Argon nucleation: Bringing together theory, simulations, and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, 128(12), 124506.
- Kästner, J. (2011). Umbrella sampling. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(6), 932–942.
- Kästner, J., & Thiel, W. (2006). Analysis of the statistical error in umbrella sampling simulations by umbrella integration. *The Journal of Chemical Physics*, 124(23), 234106.
- Kataoka, Isao and Ishii, Mamoru and Mishima, K. (1983). Generation and size distribution of droplet in annular two-phase flow. *Journal of Fluids Engineering*, 105(2), 230–238.
- Katz, J. L., & Wiedersich, H. (1977). Nucleation theory without Maxwell demons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 61(2), 351–355.
- Labetski, D. G., Holten, V., & van Dongen, M. E. H. (2004). Comment on “The nucleation behavior of supercooled water vapor in helium”[J. Chem. Phys. 117, 5647 (2002)]. *The Journal of Chemical Physics*, 120(13), 6314.
- Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (1980). *Statistical physics, part I*. pergamon, Oxford.
- Lebon, G., Jou, D., & Casas-Vázquez, J. (2008). *Understanding non-equilibrium thermodynamics*. Springer.
- Liu, Z. P., Li, Y. G., & Lu, J. F. (2000). Comparison of equations of state for pure Lennard-Jones fluids and mixtures with molecular simulation data. *Fluid Phase Equilibria*, 173(2), 189–209. [http://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00409-X](http://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00409-X)
- Looijmans, K. N. H., Luijten, C. C. M., Hofmans, G. C. J., & Van Dongen, M. E. H. (1995). Classical binary nucleation theory applied to the real mixture n-nonane/methane at high pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 102(11), 4531–4537.
- Luijten, C. C. M. (1998). Nucleation and droplet growth at high pressure.
- Manka, A. A., Brus, D., Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H., Wölk, J., & Strey, R. (2010). Homogeneous water nucleation in a laminar flow diffusion chamber. *The Journal of Chemical Physics*, 132(24), 244505.

- Martínez, P. E. (1984). *Termodinámica básica y aplicada*.
- McDonald, J. E. (1962). Homogeneous nucleation of vapor condensation. I. Thermodynamic aspects. *Am. J. Phys*, 30(12), 870–877.
- Merikanto, J., & others. (2007). Monte Carlo Simulations of Molecular Clusters in Nucleation.
- Merikanto, J., Vehkamäki, H., & Zapadinsky, E. (2004). Monte Carlo simulations of critical cluster sizes and nucleation rates of water. *The Journal of Chemical Physics*, 121(2), 914–924.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), 1087–1092.
- Mills, M., & Andricioaei, I. (2008). An experimentally guided umbrella sampling protocol for biomolecules. *The Journal of Chemical Physics*, 129(11), 114101.
- Movahednejad, E., Ommi, F., & Hosseinalipour, S. M. (2010). Prediction of droplet size and velocity distribution in droplet formation region of liquid spray. *Entropy*, 12(6), 1484–1498.
- Muitjens, M., KALIKMANOV, V., DONGEN, M. E. H. v., & Hirschberg, A. (1994). ON MIST FORMATION IN NATURAL GAS.
- Napari, I., & others. (2000). Density functional theory of nucleation and phase behavior in binary fluid systems.
- Otto, G., & Monsen, T. (2012). Modeling of a centrifugal separator for dispersed gas-liquid flows, (June).
- Oxtoby, D. W., & Evans, R. (1988). Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition. *The Journal of Chemical Physics*, 89(12), 7521–7530.
- Oxtoby, D. W., & Kashchiev, D. (1994). A general relation between the nucleation work and the size of the nucleus in multicomponent nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10), 7665–7671.
- Panagiotopoulos, A. Z. (1987). Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics*, 61(4), 813–826.
- Pathak, H. N. (2013). *Nucleation and Droplet Growth During Co-condensation of Nonane and D2O in a Supersonic Nozzle*. The Ohio State University.
- Peeters, P., Luijten, C. C. M., & Van Dongen, M. E. H. (2001). Transitional droplet growth and diffusion coefficients. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(1), 181–193.
- Penrose, O. (2001). The Becker-Döring equations for the kinetics of phase transitions. In

*Math. Proc. Camb. Phil. Soc* (Vol. 96).

- Petr, V. (1970). Measurement of An Average Size and Number of Droplets, During Spontaneous Condensation of Supersaturated Steam. *Proc. Inst. Mech. Engrs*, 184, 22–28.
- Reguera, D., & Reiss, H. (2004). Extended modified liquid drop-dynamical nucleation theory (EMLD-DNT) approach to nucleation: A new theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(51), 19831–19842.
- Romero, M. (2012). *Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO2 por nanotubos de carbono: un estudio de simulación*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- Sadus, R. J. (2002). *Molecular simulation of fluids: theory, algorithms, and object-orientation*. Elsevier.
- Santra, M., Chakrabarty, S., & Bagchi, B. (2008). Gas-liquid nucleation in a two dimensional system. *The Journal of Chemical Physics*, 129(23), 234704.
- Shen, V. K., & Debenedetti, P. G. (1999). A computational study of homogeneous liquid-vapor nucleation in the Lennard-Jones fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 111(8), 3581–3589.
- Smit, B. (1995). Grand canonical Monte Carlo simulations of chain molecules: adsorption isotherms of alkanes in zeolites. *Molecular Physics*, 85(1), 153–172.
- Smith, T. I., Mountcastle, D. B., & Thompson, J. R. (2015). Student understanding of the Boltzmann factor. *Physical Review Special Topics-Physics Education Research*, 11(2), 20123.
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197–1203. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](http://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Somnath Sinha, B. E. (2008). *Experimental and modeling study of condensation in supersonic nozzles*. The Ohio State University.
- Stecher, T., Bernstein, N., & Csányi, G. (2013). Free energy surface reconstruction from umbrella samples using Gaussian process regression. <http://doi.org/10.1021/ct500438v>
- Stillinger Jr, F. H. (1963). Rigorous Basis of the Frenkel-Band Theory of Association Equilibrium. *The Journal of Chemical Physics*, 38(7), 1486–1494.
- Talanquer, V., & Oxtoby, D. W. (1995). Nucleation in molecular and dipolar fluids: Interaction site model. *The Journal of Chemical Physics*, 103(9), 3686–3695.
- ten Wolde, P. R., & Frenkel, D. (1998). Computer simulation study of gas-liquid nucleation

in a Lennard-Jones system. *The Journal of Chemical Physics*, 109(22), 9901–9918.

- Ungerer, P., Tavitian, B., & Boutin, A. (2005). *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte Carlo methods*. Editions Technip.
- Vehkamäki, H. (2006). *Classical nucleation theory in multicomponent systems*. Springer Science & Business Media.
- Wauquier, J.-P. (2004). *El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Ediciones Díaz de Santos.
- Wilemski, G. (1995). The Kelvin equation and self-consistent nucleation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 103(3), 1119–1126.
- Wölk, J., & Strey, R. (2001). Homogeneous nucleation of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in comparison: the isotope effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(47), 11683–11701.
- Young, J. B. (1993). The condensation and evaporation of liquid droplets at arbitrary Knudsen number in the presence of an inert gas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36(11), 2941–2956.
- Zeldovich, J. (1942). Theory of nucleation and condensation. *Sov Physis JETP (Engl Trans)*, 12, 525.
- Zhukhovitskii, D. I. (1994). Size-corrected theory of homogeneous nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 101(6), 5076–5080.

## Apéndices

### Apéndice A. Modelo general de energía libre de clúster

Si se tiene en cuenta la teoría de fluctuaciones termodinámicas (factor de Boltzman), la distribución  $\rho_{eq}(n)$  puede ser obtenida como:

$$\rho_{eq}(n) = \rho_1 e^{\frac{-W_{min}}{k_B T}} \quad (A.1)$$

Donde  $W_{min}$  es el trabajo (reversible) mínimo requerido para formar un clúster con  $n$  moléculas con un vapor alrededor a presión  $p^V$  y temperatura  $T$ . Para calcular  $W_{min}$  se debe partir de ciertas consideraciones generales de la termodinámica (Kalikmanov, 2013) en donde se supone que el sistema se encuentra en contacto con un *foco térmico*<sup>9</sup>. El estado inicial (se denotará con el subíndice "0") del sistema es solo fase vapor (se utilizará el superíndice "v") con una energía interna  $U_0^v$ . El estado final (se denotará con el subíndice "f") consiste de la gota y el vapor. Teniendo en cuenta el modelo termodinámico de interfaces de Gibbs (Martínez, 1984)<sup>10</sup>, una cantidad termodinámica puede ser escrita como la suma de la contribución del medio continuo (vapor), la contribución líquida y la de la interfase que corresponde al exceso (se denota con el superíndice *exc*) de masa del disolvente, por tal razón la energía final interna del estado puede escribirse como :

---

<sup>9</sup> Foco térmico: Cuerpo con una gran capacidad de energía térmica que puede suministrar o absorber cantidades finitas de calor sin que no sufra ningún cambio de temperatura

<sup>10</sup> Modelo de Gibbs: parte de que una interfase corresponde a una superficie geométrica ubicada de manera tal que el exceso de masa del disolvente sea nulo

$$U_f = U_f^v + U^l + U^{exc} \quad (\text{A.2})$$

El cambio total en la energía interna  $\Delta U = U_f - U_0$ , causado por el cambio en el estado físico incluye los siguientes componentes:

$$\Delta U = W + p_r \Delta V_r - T_r \Delta \mathcal{S}_r \quad (\text{A.3})$$

donde  $W$  es el trabajo ejercido sobre el sistema por una fuerza externa. El término  $p_r \Delta V_r$  (el subíndice  $r$  representa propiedades en el foco térmico a presión  $p_r$  y temperatura  $T_r$ ) es el trabajo realizado por el foco térmico para crear la gota y  $T_r \Delta \mathcal{S}_r$  es el calor dado por el foco térmico ( $\Delta \mathcal{S}_r$  corresponde al cambio de entropía). Ahora bien, teniendo en cuenta las consideraciones de Debenedetti (Debenedetti, 1996):

- El volumen total del foco térmico y del sistema no cambia,  $\Delta V_r = -\Delta V$ .
- De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica el cambio total de la entropía es no-negativo ( $\Delta \mathcal{S}_r + \Delta \mathcal{S} > 0$ ). Y considerando el proceso reversible para obtener el trabajo mínimo para formación de un clúster  $W_{min} = W$ .
- El proceso de transformación a el estado final se da a temperatura constante  $T = T_r$  y presión  $p^v = p_r$ , tenemos que:

$$W_{min} = \Delta U + p^v \Delta V - T \Delta \mathcal{S} = \Delta G \quad (\text{A.4})$$

Donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs del sistema de dos fases, que corresponde al trabajo mínimo para formación de un clúster y comunmente en la teoría de nucleación es denominado también como *barrera de energía* o más comúnmente como *Energía libre de Gibbs de formación de gota*.

Ahora bien, teniendo en cuenta la ecuación (A.2), el cambio de energía interna es

$$\Delta U = U_f^v - U_0^v + U^l + U^{exc} \quad (\text{A.5})$$

Utilizando la relación básica de la termodinámica, donde  $N$  es el número de moléculas del sistema:

$$dU = T\Delta S - pdV + \mu dN \quad (\text{A.6})$$

La cual se integra de acuerdo al teorema de función de Euler obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$U_0^v = T\mathcal{S}_0^v - p^v V_0^v + \mu^v N_0^v \quad (\text{A.7})$$

$$U_f^v = T\mathcal{S}_f^v - p^v V_f^v + \mu^v N_f^v \quad (\text{A.8})$$

$$U^l = T\mathcal{S}^l - p^l V^l + \mu^l N^l \quad (\text{A.9})$$

$$U^{exc} = T\mathcal{S}^{exc} + \gamma(R)A(R) + \mu^{exc}N^{exc} \quad (\text{A.10})$$

Donde  $\gamma(R)$  es la tensión superficial en la superficie de división de fases  $R$  con área superficial  $A(R)$  y teniendo en cuenta que  $\Delta V = (V_f^v + V^l) - V_0^v$

Sustituyendo la ecuación (A.7) a (A.10) en (A.5) y posteriormente (A.5) en (A.4) obtenemos la expresión general de la energía libre de formación del clúster:

$$\Delta G = (p^v - p^l)V^l + \gamma A + N^l[\mu^l(p^l) - \mu^v(p^v)] + N^{exc}[\mu^{exc} - \mu^v(p^v)] \quad (\text{A.11})$$

A partir de este modelo general nacen los modelos de nucleación.

## Apéndice B. Teoría de nucleación clásica - TNC

Si consideramos que la superficie de la interfase es equimolar [ $\mu^{exc} = \mu^v(p^v)$ ] y adicionalmente, considerando que la fase de líquido es incompresible y teniendo en cuenta la ecuación de Duhem-Gibbs, tenemos que ( $v^l$  es volumen molecular de las fases líquido):

$$\mu^l(p^l) = \mu^v(p^v) + v^l(p^l - p^v) \quad (\text{B.1})$$

La ecuación (A.11) queda reducida a ( $n \equiv N^l$ ):

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \gamma A \quad (\text{B.2})$$

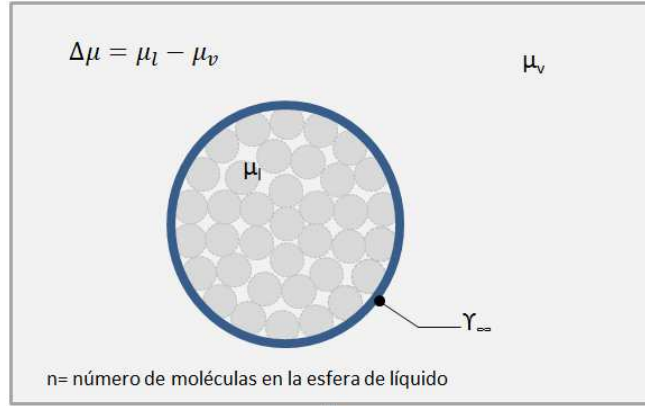
Para la solución de esta ecuación del proceso de nucleación de líquido desde la fases vapor, los primeros esfuerzos asumieron que las propiedades necesarias podrían ser obtenidas si el sistema es analizada de manera microscópica y con esta base nace la denominada *aproximación de capilaridad* que es el fundamento de la *Teoría de nucleación Clásica-TNC* desarrollada por Volmer y Weber, Farkas, Becker y Doring, Zeldovich y Frenkel (Merikanto & others, 2007).

### B.1 Suposiciones en la teoría de nucleación clásica

Como resumen, las suposiciones asumidas en la teoría de nucleación clásica son:

- El líquido es considerado incompresible.
- La energía superficial del clúster se obtiene como el producto de la tensión interfacial planar (calculada a partir de algoritmo de propiedades macroscópicas)  $\gamma_\infty(T)$  y el área de la superficie del clúster  $A(n)$ .

- El clúster es considerado como una esfera homogénea de radio R y propiedades de líquido constante dentro de la esfera y de vapor fuera de la gota. (Ver Figura B.1)



**Figura B.1** Diagrama que representa la Teoría de nucleación clásica

La ecuación (B.2) se convierte en:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \gamma_{\infty}A \quad (\text{B.3})$$

Teniendo en cuenta que el clúster es una esfera compuesta de  $n$  moléculas, se puede hacer un fácil tratamiento geométrico para dejar la ecuación en función del número de moléculas  $n$  y partiendo de la teoría de supersaturación descrita anteriormente, donde  $\Delta\mu = k_B T \ln S$ , la ecuación (B.3) se convierte en

$$\Delta G(n) = -n \ln S + \underbrace{\frac{\gamma_{\infty}(36\pi)^{1/3}(v^l)^{2/3}}{k_B T}}_{\text{constante}} n^{2/3} \quad (\text{B.4})$$

## B.2 Tamaño del clúster

La función (B.4) tiene un máximo en  $\frac{d\Delta G}{dn} = 0$  en el que obtenemos que:

$$n_c = \frac{\gamma_\infty^3 32\pi(v^l)^2}{3(k_B T \ln S)^3} \quad (\text{B.5})$$

$n_c$  corresponde al número de moléculas en el cual se alcanza la barrera de energía  $\Delta G(n_c)$ , es decir, representa el número de moléculas mínimas para que sobreviva un clúster y pueda crecer como una nueva gota que comúnmente se le denomina *clúster crítico*. Si el número de moléculas en el clúster es  $n < n_c$ , dichas moléculas se disociaran (evaporación), mientras que  $n > n_c$  el clúster crecerá formando una nueva fase (condensación).

De acuerdo con la Figura B.1, el volumen de la esfera corresponde a suma de los volúmenes de las  $n_c$  moléculas, por lo tanto, se puede obtener el valor de *radio crítico de la gota*  $r_c$  a partir de la ecuación (B.5) (el desarrollo matemático puede consultarse en la referencia (Kalikmanov, 2013))

$$r_c = \frac{2\gamma_\infty v^l}{k_B T \ln S} \quad (\text{B.6})$$

Reemplazando la ecuación (B.5) en (B.4) obtenemos que la barrera de energía libre  $\Delta G^*$  que represente la energía que se alcanza con un número de moléculas igual al valor crítico:

$$\Delta G^* = \frac{\gamma_\infty^3 16\pi(v^l)^2}{3(k_B T \ln S)^2} \quad (\text{B.7})$$

### B.3 Densidad de clúster en equilibrio

De acuerdo con [Luijten, 1998], la cantidad de clústeres formados por unidad de volumen del sistema, comúnmente denominado como *densidad de clúster*, puede ser estimado según la TNC mediante el reemplazo del  $\Delta G$  dado en la ecuación (B.4), obteniendo:

$$\rho_{eq}(n) = \rho_1 S^n \exp\left[-\frac{\gamma_\infty (36\pi)^{1/3} (v^l)^{2/3}}{k_B T} n^{2/3}\right] \quad (\text{B.8})$$

Esta ecuación es denominada *distribución de Frenkel* (J. Frenkel, 1939)

#### B.4 Velocidad de nucleación

Como ya se discutió antes, la teoría relacionada con velocidad de nucleación se puede representar en la ecuación (13). De acuerdo con Kalimanov (Kalikmanov, 2013), un flujo neto  $J$  a la cual un clúster  $n$  se convierte en clúster  $(n + 1)$  es definido como:

$$J(n, t) = f(n)\rho(n, t) - b(n + 1)\rho(n + 1, t) \quad (\text{B.9})$$

Integrando la ecuación (13) en la (B.9) obtenemos que:

$$\frac{d\rho(n, t)}{dt} = J(n - 1, t) - J(n, t) \quad (\text{B.10})$$

Las dos ecuaciones anteriores son denominadas *ecuaciones de Becker-Doring* (Penrose, 2001). El término para la velocidad de crecimiento (condensación)  $f(n)$  depende de la naturaleza de las fases de transición (gas-liquido en este caso) y es determinado a partir de:

$$f(n) = \nu A(n) \quad (\text{B.11})$$

donde  $\nu$  la velocidad de choque, obtenida a partir de la teoría cinética de gases (Merikanto & others, 2007):

$$\nu = \frac{p^v}{\sqrt{2\pi m_1 k_B T}} \quad (\text{B.12})$$

$m_1$  es la masa de una molécula.

Con respecto a la velocidad de disgregación de moléculas, Kalikmanov (Kalikmanov & Van Dongen, 1995) expresa que este parámetro depende principalmente del área superficial del clúster y no de las propiedades del vapor que lo rodea ( como se pensaba inicialmente) pero su cálculo no es fácil de obtener como si en el caso de velocidad de crecimiento. Para dar una solución a esta limitante, la TNC aplica a la ecuación (B.9), las condiciones de frontera definida para el denominado *estado de equilibrio reducido* propuesto por McDonald (McDonald, 1962) el cual se aplica cuando  $S > 1$ . En mencionado estado se asume que:

- El flujo neto  $J(n, t) = 0$  de núcleos formados, corresponde al estado antes de la nucleación.
- La distribución de clúster posterior a la nucleación, corresponde a la de equilibrio de Frenkel  $\rho_{eq}$ .
- Para clúster pequeños, la barrera de energía  $\Delta G$  es dominada por la contribución superficial (termino que acompaña a  $n^{2/3}$ ) y la densidad de cluster pequeños tiende al valor de la densidad de Frenkel.
- Para grandes clúster la velocidad de crecimiento excede la de disociación y la densidad de Frenkel se hace muy grande ( $\rho_{eq} \rightarrow \infty$ ), por lo tanto  $\frac{\rho(n)}{\rho_{eq}} \rightarrow 0$

Las dos últimas consideraciones implican que a partir de la ecuación (B.9) se obtiene que:

$$b(n + 1) = f(n) \frac{\rho_{eq}(n)}{\rho_{eq}(n + 1)} \quad (B.13)$$

Para la determinación de la *velocidad de nucleación en estado estable*  $J$  se plantea (ver desarrollo de la ecuación en las referencias (Kalikmanov, 2013)(Kalikmanov, 2006)) la relación:

$$J = Zf(n_c)\rho_{eq}(n_c) \quad (\text{B.14})$$

Donde  $Z$  (Denominado como factor de Zeldovich) representa la probabilidad de que un clúster crítico  $n_c$  atraviese la barrera de energía  $\Delta G^*$ . Si este factor es multiplicado por la velocidad de crecimiento, es decir,  $Zf(n_c)$  obtenemos la probabilidad de que un clúster atraviese la barrera de energía y crezca en la nueva fase. El factor de Zeldovich matemáticamente se obtiene como:

$$Z = \frac{\gamma_\infty}{\sqrt{k_B T}} \frac{1}{2\pi\rho^l r_c^2} \quad (\text{B.15})$$

La velocidad de nucleación puede expresarse como:

$$J = ZvA(n_c)\rho^v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (\text{B.16})$$

En la anterior ecuación se asume que  $\rho^v \approx \rho_1$

Las anteriores suposiciones y ecuaciones conforman la TNC, con una característica (que en muchos casos es una limitante) y es el uso de propiedades macroscópicas dentro del modelo. Otros trabajos han sido desarrollados para poder mejorar la capacidad de predicción o corregir

algunas consideraciones, por ejemplo el estudio de Kelvin (Wilemski, 1995), Katz (Katz & Wiedersich, 1977), Zeldovich (Zeldovich, 1942) y Girshick (Girshick & Chiu, 1990).

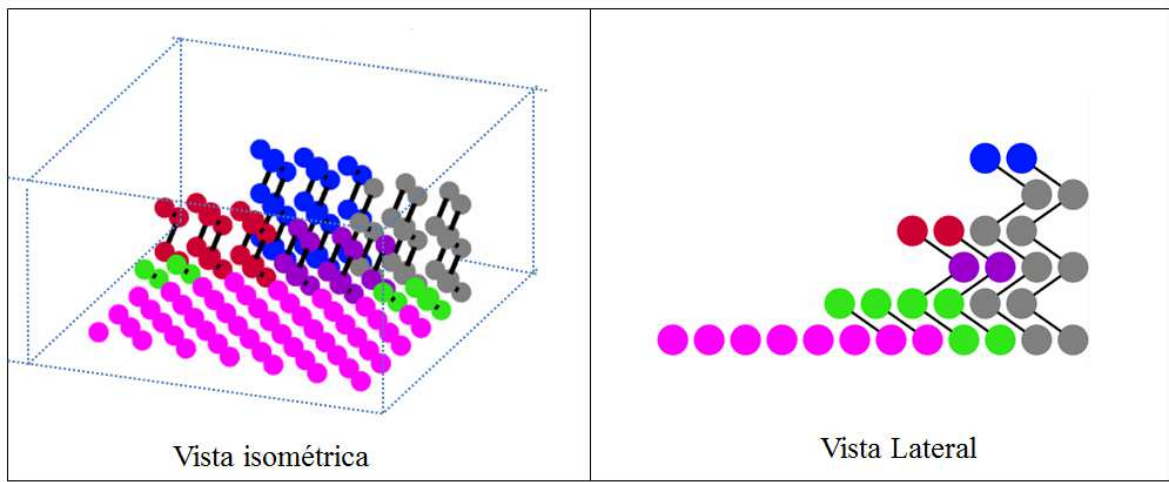
### **Apéndice C. Desarrollo de algoritmo de simulación**

La arquitectura del algoritmo de simulación definido para estudiar el proceso de nucleación de hidrocarburos del gas natural se representa de manera tabulada en la tabla C.1, donde se puede observar los diferentes aspectos que se discutieron en la metodología y se seleccionaron para llevar a cabo el proceso requerido. El modelo de simulación fue desarrollado y ejecutado en MATLAB buscando predecir el tamaño de gota de condensado que posiblemente se forme en una mezcla de gas natural a presiones entre 10 y 100 bar. Así mismo, en la figura Figura C.2 se puede observar un diagrama de flujo general del modelo de simulación propuesto. El esquema de simulación resultante se incluyeron algunas herramientas y estrategias que permiten reducir los tiempos de cómputo y la calidad de la simulación como es el caso de:

#### **C.1 Disposición inicial de las moléculas.**

Al iniciar la simulación se le asigna a cada molécula (en este caso cadena de alcano) una posición inicial en el sistema. Las propiedades en equilibrio del sistema, no dependen de la condiciones iniciales, por lo tanto, cualquier posición razonable (no haya superposición entre moléculas) es aceptable. De acuerdo con las recomendaciones dadas por Frenkel en la referencia (D. Frenkel & Smit, 2001), para sistemas que buscan estudiar comportamiento de fases en fluidos, es suficiente con preparar el sistema como un estructura cristal que disponga de manera organizada todas las moléculas en un caja cubica con longitud  $L$  que es estimada de acuerdo a lo descrito en el capítulo anterior. Como ejemplo en la figura Figura C.1 se puede observar la disposición de un serie de cadena de alcanos. Las esferas rosadas representan

moléculas de metano, las esferas verdes unidas por una línea representan etano, las cadenas de tres esferas unidas (morado) representan propano y así sucesivamente, con disposiciones iniciales que no representan el estado en equilibrio. El número de moléculas utilizadas oscilan entre 500 y 1300.



*Figura C.1. Disposición inicial de las moléculas en la simulación.*

**Tabla C.1 Estructura del algoritmo de simulación propuesto.**

Arquitectura del algoritmo Utilizado		
Característica	Tipos Disponibles	Seleccionado para el algoritmo
Ensamblajes Estadísticos	NVT	Para calculo de propiedades (densidad, Energía) se utilizó GIBBS
	NPT	
	$\mu$ PT	Para calculo de Energía libre se utilizó NPT
	GIBBS	
Movimientos de Monte Carlo	Internos	Para GIBBS: Interno, Cambio de Volumen, Transferencia y Sesgo configuracional
	Cambio de volumen	
	Transferencia	
	Inserción/eliminación	Para NPT: Interno, Cambio de volumen y Sesgo Configuracional
	Sesgo Configuracional	
Energía Intermolecular	Dispersión/Repulsión	Dispersión/Repulsión utilizando el potencial de Lennard Jones
	Electrostática	
Energía Intramolecular	Dispersión/Repulsión	Dispersión/Repulsión utilizando el potencial de Lennard Jones Enlace, Flexión, Torsión
	Electrostática	
	Enlace	
	Flexión	
	Torsión	
Modelo molecular	Atomo Unido	Atomo Unido
	Atomo Unido Anisotropico	
	Todos los atomos	
Evaluación de convergencia	Uso de gráficas	Estadística Clásica: estimación de incertidumbre
	Estadística Clásica	
	Número de ciclos fijos	
Modelo de Potencial Muestreo Sombrilla	Potencial Armónico	Potencial Armónico
	Potencial Adpatativo	

**C.2 Uso de unidades reducidas.**

De acuerdo con Frenkel(D. Frenkel & Smit, 2001), en las simulaciones es típico utilizar unidades reducidas para expresar cantidades como la temperatura, las presión , la energía y longitud. Para aplicar las unidades reducidas, se selecciona una unidad de energía, temperatura y masa conveniente y con ellas, expresar las otras cantidades requeridas (presión, densidad, etc.). Como en nuestro caso se va utilizar para interacciones intermoleculares el potencial de Lennard Jones, es común utilizar las unidades reducidas en términos de los parámetros de dicho potencial. Por tanto las unidades reducidas a utilizar son mostradas en la tabla C.2.

**Tabla C.2 Unidades reducidas utilizadas para las simulaciones.**

Magnitud	Unidad Reducida
longitud	$l^* = \frac{l}{\sigma}$
Temperatura	$T^* = \frac{Tk_b}{\varepsilon}$
Presión	$P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon}$
Energía	$U^* = \frac{U}{\varepsilon}$

### C.3 Simulaciones iniciales - equilibrio.

Debido a que la disposición inicial de las moléculas no representa una condición representativa del sistema evaluado, es necesario ejecutar unas primeras simulaciones que consiste en realizar una serie de intentos de movimientos aleatorios de moléculas los cuales son agrupados en ciclos hasta lograr que se de la mencionada condición representativa, que se obtiene cuando se ha logrado un equilibrio energético. Típicamente este equilibrio (también llamado convergencia) en las simulaciones de mezclas de gas natural, se alcanza entre 5000 y 10000 ciclos.

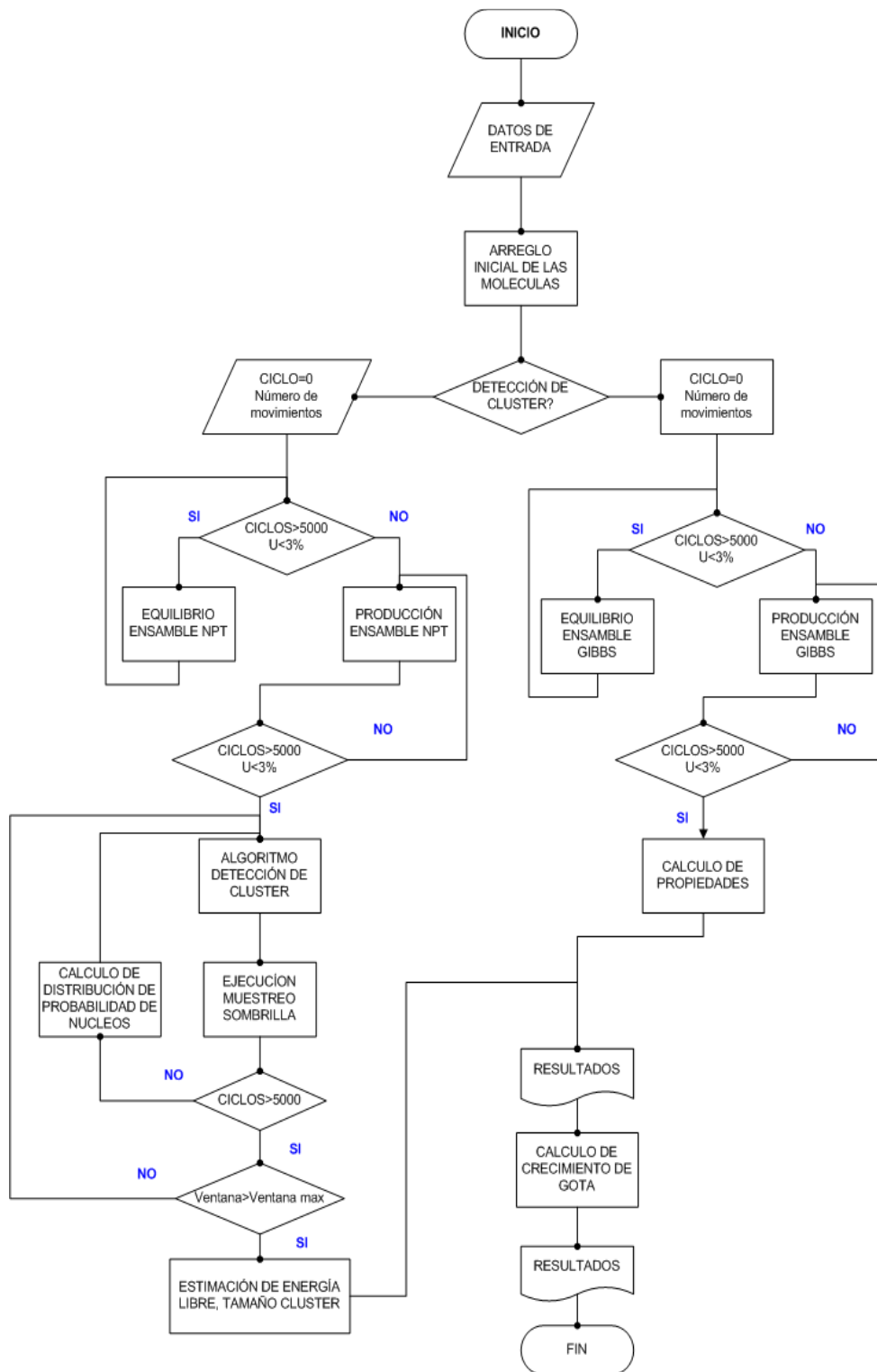


Figura C.2 Diagrama de flujo del modelo de simulación.

**Apéndice D. Parámetros utilizados para potencial TRAPPE UA****Tabla D.1** *Parámetros de potencial de tensión para modelo: Molécula flexible de átomo unido tomado de (Ungerer et al., 2005).*

Tipo de átomo unido	Longitud de enlace referencia $l_0$ (Å)	Constante de fuerza de tensión (K)
Parámetros de potencial de flexión aplicables para la ecuación (17) en moléculas: C-C (alcanos lineales desde etano en adelante)	1,535	400

**Tabla D.2** *Parámetros de potencial de flexión para modelo: Molécula flexible de átomo unido tomado de (Ungerer et al., 2005).*

Tipo de átomo unido	Angulo de referencia $\theta_0$ (°)	Constante de fuerza de flexión (K)
Parámetros de potencial de flexión aplicables para la ecuación (17) en moléculas: C-CH <sub>2</sub> -C (alcanos lineales desde propanos en adelante)	114	62500

**Tabla D.3** *Parámetros de potencial torsional para modelo: Molécula flexible de átomo unido tomado de (Ungerer et al., 2005).*

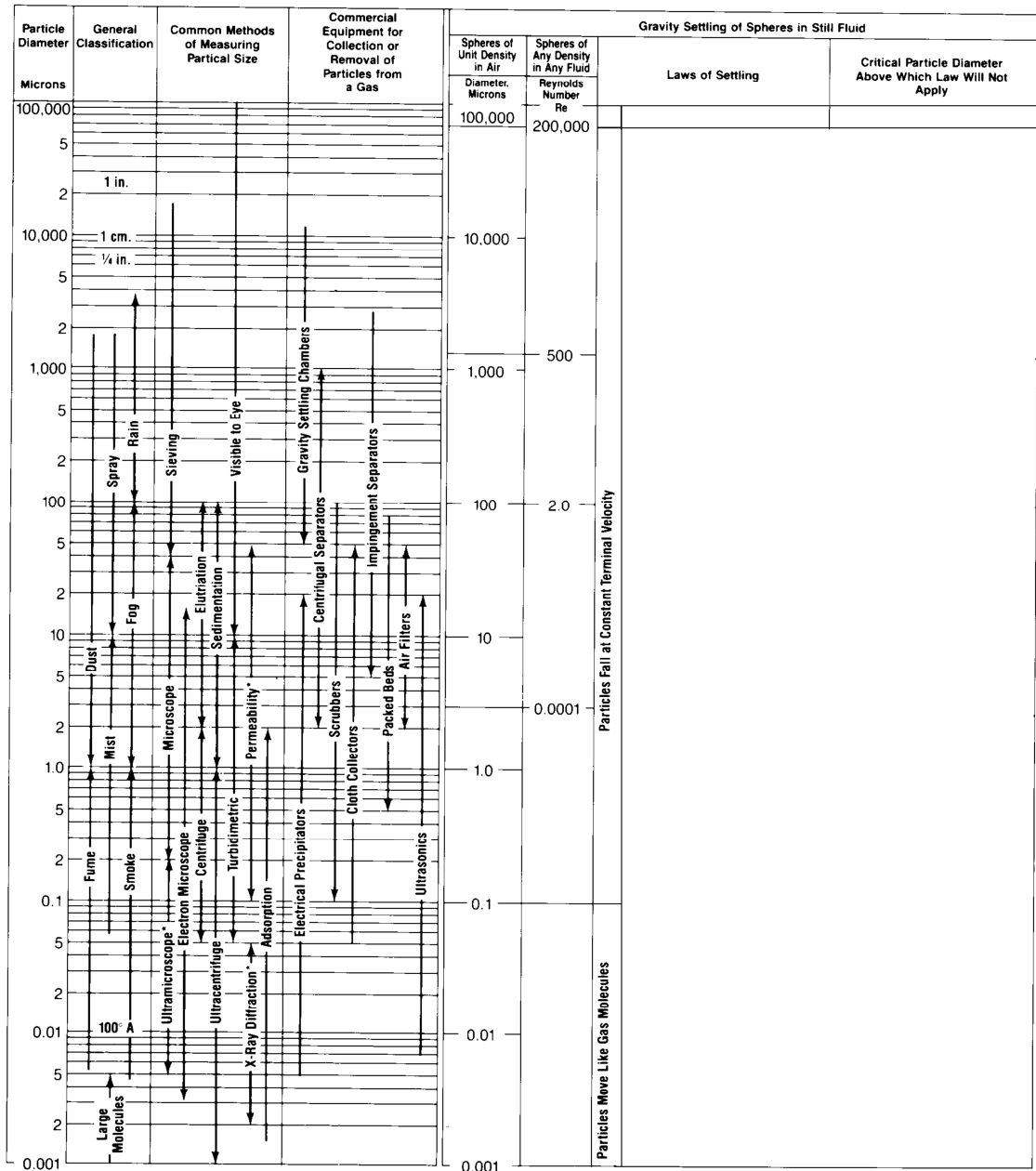
Tipo de átomo unido	Parámetro (K)	
	constante	valor
Parámetros de potencial torsional aplicables para la ecuación (17) en moléculas: C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C (alcanos lineales desde butanos en adelante)	a <sub>0</sub>	1000,35
	a <sub>1</sub>	2129,52
	a <sub>2</sub>	-303,06
	a <sub>3</sub>	-3612,27
	a <sub>4</sub>	2226,71
	a <sub>5</sub>	1965,93
	a <sub>6</sub>	-4489,34
	a <sub>7</sub>	-1736,22
	a <sub>8</sub>	2817,37

En la simulación para el modelo de TraPPE-UA, los valores de parametrización se pueden evidenciar en la siguiente tabla:

**Tabla D.4.** *Valores de parametrización para el modelo TraPPE-UA.*

TraPPE-UA		
Pseudoátomo	$\epsilon / k_B (K)$	$\sigma (A)$
CH <sub>4</sub>	148	3,73
CH <sub>3</sub>	98	3,75
CH <sub>2</sub>	46	3,95

**Apéndice E. tabla de la GPSA para estimación de diámetro de la gota en separadores de gas natural**



**Apéndice F. Ecuaciones de balance de masa y energía en el modelo de crecimiento de gota de Young**

La primera ecuación (teniendo en cuenta la Figura 31) se obtiene en la región continua gaseosa al hacer un balance de masa:

$$\dot{M} = 4\pi r_i^2 \rho_m D_m (\tilde{y}_{vi} - \tilde{y}_{v\infty}) \quad (\text{F. 1})$$

Donde,

- $\dot{M}$  : Flujo másico
- $r_i$  : Radio de la interfase con respecto al centro de la gota
- $\rho_m$  : Densidad de la mezcla gas vapor condensable, obtenida a aplicando EOS-SRK
- $D_m$  : Difusividad de la mezcla obtenida con el modelo propuesto por Hubbard(Hubbard, G., Denny, 1975)
- $\tilde{y}_{vi}$  : Fracción del vapor en la interfase
- $\tilde{y}_{v\infty}$  : Fracción del vapor lejos de la interfase

La segunda ecuación se obtiene realizando un balance de energía en la región continua gaseosa que incluye el flujo energético por transporte de masa (primer término) y la contribución por conducción (segundo término):

$$\dot{E} = \frac{1}{2} (T_i - T_\infty) \dot{M} C_{pv} + 4\pi r_i k_m (T_i - T_\infty) \quad (\text{F. 2})$$

Donde,

- $\dot{E}$  : Flujo energético
- $T_i$  : Temperatura de la mezcla en la interfase
- $T_\infty$  : Temperatura de la mezcla lejos de la interfase
- $C_{pv}$  : Calor específico del vapor condensable a volumen constante
- $k_m$  : coeficiente de conductividad térmica de la mezcla

La tercera ecuación se obtiene con el balance de masa en la capa de Knudsen:

$$\dot{M} = 4\pi r_d^2 \left( \frac{\rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\rho_{v\infty} R_v T_\infty}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} \right) \quad (\text{F. 3})$$

Donde,

- $r_d$  : radio de la gota  
 $T_d$  : Temperatura en la gota  
 $R_v$  : Constante del vapor condensable

La cuarta ecuación obtenida, representa el flujo energético en la capa de Knudsen obtenido a partir del balance energético:

$$\begin{aligned} \dot{E} = 4\pi r_d^2 \left[ \frac{\rho_{vi} R_v T_i \left( c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} + \frac{\rho_{gi} R_g T_i \left( c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_g T_i}} \right] (T_d - T_i) + \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{Q}_{ci} \\ + \dot{M} c_{pv} T_d - \dot{M} \frac{R_v}{2} T_d \left( 1 - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \right) - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{M} c_{pv} (T_d - T_i) \end{aligned} \quad (F. 4)$$

Donde,

- $c_{pg}$  : calor específico del gas a presión constante  
 $R_g$  : Constante del gas  
 $\dot{Q}_{ci}$  : flujo de conducción total dado por:  $\dot{Q}_{ci} = 4\pi k r_i (T_i - T_\infty)$

La quinta ecuación es obtenida a partir del balance de energía en la gota que representa el calor generado debido a la condensación de las moléculas:

$$\dot{E} = \frac{d}{dt} (M_d h_d) = \dot{M} h_d + M_d \dot{h}_d \quad (F. 5)$$

Donde,

- $M_d$  : masa total de la gota  
 $h_d$  : entalpía del líquido a la temperatura de la gota

Por último, es obtenida una ecuación adicional que relaciona la densidad del gas  $\rho_{gi}$  y del líquido  $\rho_{vi}$  (usando la ecuación de estado SRK) en la interfase:

$$\rho_{gi} + \rho_{vi} = \frac{P}{ZRT_i} \quad (F. 6)$$

Donde,

- $Z$  : Factor de compresibilidad obtenido con la ecuación de estado SRK.

Como conclusión, para resolver el modelo de Young, se tiene un sistema de Ecns. (F.1) a (F. 6) la cual permite obtener las cantidades  $\dot{M}$ ,  $E$ ,  $\rho_{vi}$ ,  $\rho_{gi}$ ,  $T_d$ ,  $T_i$ .

Finalmente, Young estima la tasa de crecimiento de gota y la fracción del vapor a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dr_d}{dt} = - \frac{\dot{M}}{4\pi\rho_l r_d^2} \tag{F. 7}$$

$$y_\infty^m(t) = y_{v0}^m - \frac{Z}{P} \frac{R_v T_\infty}{P} * n_{d0} \frac{4}{3} \pi \rho_l r_d^3(t) \tag{F. 8}$$

Donde,

$r_d$  : Radio de la gota el cual varía con el tiempo. En t=0 corresponde al radio obtenido con la nucleación.

$\rho_l$  : densidad del líquido

$n_{d0}$  : es la cantidad de núcleos estimados en la nucleación por unidad de volumen