

Ecuación de estado SAFT-VR para sistemas de segmentos monoméricos fraccionarios

Raúl Alejandro Gutiérrez Sánchez (1), Alejandro Martínez Borquez (2)

1 [Licenciatura en ingeniería Física, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico:
[gutierrezsr2012@licifug.ugto.mx]

2 [Departamento de Ingeniería, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [alex@ffsicca.ugto.mx]

Resumen

Se desarrolla una versión de la SAFT-VR (statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range) para sistemas de segmentos monoméricos fraccionarios (SAFT-VRm).

Abstract

A version of the statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range (SAFT-VR) for systems of fractional monomeric segments (SAFT-VRm)

Palabras Clave

Ensamble de Gibbs; Ecuación de estado; SAFT-VR.

INTRODUCCIÓN

Desde el surgimiento la teoría SAFT-VR [1] tuvo mucho éxito ya que es una teoría que mostró un poder predictivo muy bueno para n-alcenos y muchos otros fluidos [2] [3] [4] [5]. La teoría ha sido empleada para predicción de propiedades de interés como los son biodiesel [6] [7], adsorción [8] [9] entre otros. En la literatura se pueden encontrar algunas variantes de la misma (SAFT-VR γ , SAFT-VRmi, entre otros) pero todas estas versiones siguen conservando la parte medular de la teoría que es el modelo para el primer y segundo término de perturbación.

Nuestro trabajo consiste en modificar y plantear una nueva teoría que se base en el cálculo de los primeros términos de perturbación tomando como referencia esferas traslapadas en lugar de esferas duras.

Modelo SAFT-VR

La teoría SAFT-VR utiliza como ecuación de estado la energía libre de Helmholtz, la cual está dada por [1]:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{IDEAL}}{NkT} + \frac{A^{MONO.}}{NkT} + \frac{A^{CHAIN}}{NkT} + \frac{A^{ASSOC.}}{NkT} \quad (1)$$

donde asumimos que se puede separar en las diferentes contribuciones según los tipos de interacción intermolecular, gas ideal A^{IDEAL} , monomérica A^{MONO} contribución energética debido a la contribución entre segmentos monoméricos, de cadena A^{CHAIN} contribución por moléculas cadena y asociante A^{ASSOC} es la contribución por enlaces de asociación, N es el número de moléculas, k es la constante de Boltzman y T la temperatura.

La contribución ideal está dada por

$$\frac{A^{IDEAL}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda) - 1 \quad (2)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie.

La contribución monomérica está dada por

$$\frac{A^{MONO}}{NkT} = ma^M = m(a^{HS} + \beta a_1 + \beta^2 a_2) \quad (3)$$

Donde las a 's son la energía libre de Helmholtz molar defina como $a = \frac{A}{NkT}$, a^{HS} es la energía de esfera dura [2], a_1 y a_2 son el primer y segundo término de perturbación respectivamente para un potencial tipo SW [1].

La energía de esfera dura está dada por

$$a^{HS} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (4)$$

Y los términos de perturbación por

$$a_1 = -4\eta\epsilon(\lambda^3 - 1)g^{HS}(1; \eta_{eff}) \quad (5)$$

y

$$a_2 = \frac{1}{2}\epsilon \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2} \eta \frac{\partial a_1}{\partial \eta} \quad (6)$$

donde

$$g^{HS}(1; \eta) = \frac{1 - \frac{\eta}{2}}{(1 - \eta)^3} \quad (7)$$

y

$$\eta_{eff} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \quad (8)$$

con

$$c_1 = 2.25855 - 1.50349\lambda + 0.249434\lambda^2 \quad (9)$$

$$c_2 = -0.669270 + 1.40049\lambda - 0.827739\lambda^2 \quad (10)$$

$$c_3 = 10.1576 - 15.0427\lambda + 5.30827\lambda^2 \quad (11)$$

donde $\beta = 1/kT$.

La contribución de cadena es

$$\frac{A^{CHAIN}}{NkT} = -(m - 1)\ln(y^M(\sigma)) \quad (12)$$

donde $y^M(\sigma) =$.

Justificación

La teoría SAFT-VR es una ecuación de estado que predice muy bien las propiedades termodinámicas de muchos fluidos, en particular para sistemas de monómeros es excelente, pero para sistemas de fluidos cadena muestra algunas diferencias contra resultados de simulación, en nuestro caso esperamos tener una mejor predicción para esos sistemas, la diferencia de la teoría planteada a la anterior serán los coeficientes de la ec. 9, 10 y 11 en donde propondremos una dependencia en el número de segmentos m que será fraccionario, por tanto el primer término de perturbación a_1 no será la energía respecto un marco de referencia de esferas en forma maní (Imagen 1).

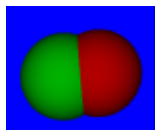


IMAGEN 1: sistema de referencia para la obtención de la a_1

Por todo lo anterior nuestro trabajo pretende modificar la teoría SAFT-VR para obtener una teoría con mejor predicción para las moléculas cadena tomando en cuenta un marco de referencia de sistemas de m fraccionario entre 1 y 2 (de monómero a dímero).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de los nuevos coeficientes se deben obtener las energías a_1 por simulación molecular, por ello el interés del desarrollo del mismo.

Simulación Molecular [10]:

Se usa el ensamble de Gibbs para la predicción de equilibrios de fase y poder calibrar el programa obteniendo resultados previamente publicados. En la segunda etapa se usa el ensamble NVT para las estimación de a_1 .

En ambos casos se usa una red inicial FCC (Cúbica Simple Centrada en las Caras) con $N=500$ partículas, en el caso del Gibbs son dos cajas, una para cada fase. El potencial de

interacción en todos los casos esferas duras en adición con el potencial de SW

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -1 & \text{si } \sigma \leq r \leq \sigma\lambda \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases}$$

donde σ y λ son el diámetro y el alcance de la partícula y r es la distancia entre centros de las partículas.

Los movimientos fueron elegidos de la siguiente manera:

1. Ensamble de Gibbs

- El 80% de los movimientos son en intentos de desplazamientos de una partícula.
- El 19% de los movimientos son intentos de una reacción.
- El 1% de los movimientos cambios de volumen

2. NPT

El 100% de los movimientos son desplazamientos.

En ambos casos se cuida que la probabilidad de aceptación de los movimientos esté entre el 30 y 60% y por causa del escaso tiempo para el verano se promedió sobre 20 000 ciclos (A cada corrida de simulación le toma 8 horas aproximadamente y son 350 corridas aproximadamente).

En (Imagen 2) se muestra una configuración final de caso de simulación

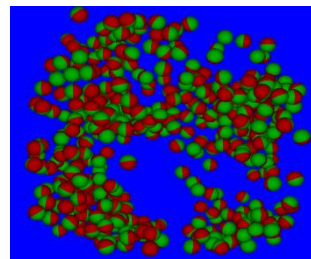


IMAGEN 2: Configuración final de sistema de $m=1.11$ para un sistema de 0.1 de fracción de empaquetamiento.

Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1, para dos alcances ($\lambda = 1.2$ y 1.3) y $m=1.296$

Donde el número en paréntesis en la columna de a_i es la desviación estándar.

Para poder hacer un buen ajuste a la simulación se necesita mucha más estadística, por tanto no podremos reportar los coeficientes correspondientes a la nueva teoría, pero se procede de la siguiente manera, de las ecuaciones (5) y (4) se resuelve numéricamente para η_{eff} que posteriormente se ajustan las ecuaciones (9), (10) y (11) para la obtención de los nuevos coeficientes para la nueva teoría.

	ρ^*	η	a_i
1. $\lambda=1.3$ $m=1.296000$	0.1	0.052362	-0.399706(0.047400)
	0.2	0.104723	-0.852547(0.065403)
	0.3	0.157043	-1.375834(0.077775)
	0.4	0.209447	-1.977210(0.088122)
	0.5	0.261799	-2.642529(0.091588)
	0.6	0.314086	-3.402594(0.096759)
	0.7	0.366560	-4.267211(0.097831)
	0.8	0.418893	-5.235896(0.097836)
2. $\lambda=1.2$ $m=1.296000$	0.1	0.052362	-0.198574(0.031188)
	0.2	0.104723	-0.431820(0.044153)
	0.3	0.157043	-0.702310(0.054073)
	0.4	0.209447	-1.018752(0.062590)
	0.5	0.261799	-1.376085(0.069662)
	0.6	0.314086	-1.801435(0.076186)
	0.7	0.366560	-2.283636(0.076494)
	0.8	0.418893	-2.846174(0.081828)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se trazan los equilibrios de fase para fluidos SW para $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75$ con $m=1$ y $\lambda=1.5$ para

$m=2,4$ según la teoría SAFT-VR (imagen 1 y 2), esto fue con el fin de verificar que la teoría y la simulación funcionen bien (no tengan algún error al programar). Las gráficas fueron obtenidas en Maple 17 (ver apéndice A), para resolver las ecuaciones se utilizó principalmente el método de Newton para sistemas de ecuaciones no lineales (ver apéndice B), pero en algunos casos fue necesario complementar con el comando "fsolve" que tiene maple para poder obtener todos los puntos. Los asteriscos rojos indican el punto crítico de las sustancias de acuerdo con la teoría SAFT-VR.

CONCLUSIONES

Hemos reproducido resultados publicados previamente [1], lo que nos da confianza que tanto la simulación molecular (Gibbs) y la teoría SAFT-VR están bien programada.

AGRADECIMIENTOS

A la universidad de Guanajuato por prestar las instalaciones y cómputo.

Al Verano de la Investigación Científica 2015.

REFERENCIAS

- [1] Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, J. P., Mills J. S., & Jackson G. (1997). Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range, J. Chem. Phys. 106(10), 2057-2054.
- [2] McCabe, C., & Jackson, G. (1999). SAFT-VR modeling of the phase equilibrium of long-chain n-alkanes. Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 2057-2064.
- [3] McCabe, C., & Sergei, K., (2003). A crossover SAFT-VR equation of state for pure fluids: preliminary results for light hydrocarbons. Fluid Phase Equilibria, 219 (2004) 3-9

[3]McCabe, C., Gil-Villegas, A., Jackson, G., Del Rio, F., (1999). The thermodynamics of heteronuclear molecules formed from bonded square-well (BSW) segments using the SAFT-VR approach. *Molecular Physics*, 97(4), 551-558.

[4] McCabe, C., Galindo, A., García-Lisbona, M., & Jackson, G., (2001). Examining the Adsorption (Vapor-Liquid Equilibria) of Short-Chain hydrocarbons in Low-Density Polyethylene with the SAFT-VR Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*40, 3835-3842.

[5] McCabe, C., & Sergei, K., (2004). Application of Crossover Theory to the SAFT-VR Equation of State: SAFT-VRX for Pure Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2839-2851.

[6]Perdomo, F. A., & Gil-Villegas, A., (2011). Predicting thermophysical properties of biodiesel fuel blends using the SAFT-VR approach. *Phase Equilibria* 306 (2011) 124–12.

[7] Perdomo, F. A., & Gil-Villegas, A., (2010). Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds. *Fluid Phase Equilibria* 293 (2010) 182–189.

[8]Martinez, A., Castro, M., McCace, C., & Gil-Villegas, A. (2007). Predicting adsorption isotherms using a two-dimensional statistical associating fluid theory. *J. Chem. Phys.* 126, 074707

[9]Castro, M., Martinez, R., Martinez, A., Rosu H. C. (2010). Adsorption of molecular gases on porous materials in the SAFT-VR approximation. *Physics A* 389, 3140-314.

[10] Panagiotopoulos, A. Z., (1992). Molecular simulation of phase equilibria: simple, ionic and polymeric fluids. *Fluid Phase Equilibria* 76 97-112.

Apéndice A

Programación de la ecuación de estado SAFT-VR y predicción de los equilibrios de fase en Maple 17

restart;

$\epsilon := 1$; $\pi := \arccos(-1.0)$; $m := 4$; $\Delta := 0.0001$

$$AHS := \epsilon \rightarrow \frac{4 \cdot \epsilon - 3 \cdot \epsilon \cdot 2}{(1 - \epsilon) \cdot 2};$$

$$c1 := \lambda \rightarrow 2.25855 - 1.50349 \cdot \lambda + 0.249434 \cdot \lambda^2; c2 := \lambda \rightarrow -0.66927 + 1.40049 \cdot \lambda - 0.827739 \cdot \lambda^2; c3 := \lambda \rightarrow 10.1576 - 15.0427 \cdot \lambda + 5.30827 \cdot \lambda^2;$$

$$\text{Eta} := (\epsilon, \lambda) \rightarrow c1(\lambda) \cdot \epsilon + c2(\lambda) \cdot \epsilon^2 + c3(\lambda) \cdot \epsilon^3;$$

$$gHS := (\epsilon) \rightarrow \frac{\left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right)}{(1 - \epsilon) \cdot 3};$$

$$a1 := (\epsilon, \lambda) \rightarrow -4 \cdot \epsilon \cdot \epsilon \cdot (\lambda \cdot 3 - 1) \cdot gHS(\text{Eta}(\epsilon, \lambda));$$

$$K := \epsilon \rightarrow \frac{(1 - \epsilon) \cdot 4}{(1 + 2 \cdot \epsilon) \cdot 2};$$

$$a2 := (\epsilon, \lambda) \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \epsilon \cdot K(\epsilon) \cdot \text{eval}(\text{diff}(a1(w, \lambda), w), w = \epsilon);$$

$$\beta := T \rightarrow \frac{1}{k \cdot T};$$

$$gI := (\epsilon, \lambda) \rightarrow \frac{1}{4} \cdot \text{eval}(\text{diff}(a1(w, \lambda), w), w = \epsilon) - \frac{\lambda}{12} \cdot \frac{\text{eval}(\text{diff}(a1(\epsilon, w), w), w = \lambda)}{\epsilon};$$

$$gSW := (\epsilon, \lambda, T) \rightarrow gHS(\epsilon, \lambda) + \frac{\epsilon \cdot gI(\epsilon, \lambda)}{T};$$

$$y := (\epsilon, \lambda, T) \rightarrow gSW(\epsilon, \lambda, T) \cdot \exp\left(-\frac{1}{T}\right);$$

$$aCH := (\epsilon, \lambda, T) \rightarrow -(m - 1) \cdot \ln(y(\epsilon, \lambda, T));$$

$$aI := \epsilon \rightarrow \ln\left(\frac{6 \cdot \epsilon}{\pi}\right) - 1;$$

$$Z1 := (\epsilon, \lambda) \rightarrow \epsilon \cdot \text{eval}(\text{diff}(a1(w, \lambda), w), w = \epsilon);$$

$$Z2 := (\epsilon, \lambda) \rightarrow \epsilon \cdot \text{eval}(\text{diff}(a2(w, \lambda), w), w = \epsilon);$$

$$ZHS := \epsilon \rightarrow \epsilon \cdot \text{eval}(\text{diff}(AHS(w), w), w = \epsilon);$$

$$ZCH := (\epsilon, \lambda, T) \rightarrow \epsilon \cdot \text{eval}(\text{diff}(aCH(wx, \lambda, T), wx), wx = \epsilon);$$

$$Z := (\epsilon, \lambda, T) \rightarrow 1 + m \cdot \left(ZHS(\epsilon) + \frac{Z1(\epsilon, \lambda)}{T} + \frac{Z2(\epsilon, \lambda)}{T \cdot 2} \right) + ZCH(\epsilon, \lambda, T);$$

$$a := (\epsilon, \lambda, T) \rightarrow aI(\epsilon) + m \cdot \left(AHS(\epsilon) + \frac{a1(\epsilon, \lambda)}{T} + \frac{a2(\epsilon, \lambda)}{T \cdot 2} \right) + aCH(\epsilon, \lambda, T);$$

$$mul := (\epsilon, \lambda) \rightarrow aI(\epsilon, \lambda) + Z1(\epsilon, \lambda);$$

```

mu2 := (eta, lambda) -> a2(eta, lambda) + Z2(eta, lambda);
muHS := eta -> AHS(eta) + ZHS(eta);
muCH := (eta, lambda, T) -> aCH(eta, lambda, T) + ZCH(eta, lambda, T);
muI := eta -> aI(eta) + 1;
mu := (eta, lambda, T) -> a(eta, lambda, T) + Z(eta, lambda, T);
p := (eta, lambda, T) -> (6 * T * eta * Z(eta, lambda, T)) / pi * m;
lambda0 := 1.5;
f1 := (x, y, t) -> p(x, lambda0, t) - p(y, lambda0, t);
f2 := (x, y, t) -> mu(x, lambda0, t) - mu(y, lambda0, t);
J11 := (x, y, t) -> eval(diff(f1(w, y, t), w), w = x);
J12 := (x, y, t) -> eval(diff(f1(x, w, t), w), w = y);
J21 := (x, y, t) -> eval(diff(f2(w, y, t), w), w = x);
J22 := (x, y, t) -> eval(diff(f2(x, w, t), w), w = y);
det := (x, y, t) -> J11(x, y, t) * J22(x, y, t) - J12(x, y, t) * J21(x, y, t);
dx := (x, y, t) -> (1 / det(x, y, t)) * (J22(x, y, t) * f1(x, y, t) - J12(x, y, t) * f2(x, y, t));
dy := (x, y, t) -> (1 / det(x, y, t)) * (-J21(x, y, t) * f1(x, y, t) + J11(x, y, t) * f2(x, y, t));
X := (x, y, t) -> x0 - dx(x, y, t);
Y := (x, y, t) -> y0 - dy(x, y, t);
f3 := (z, t) -> (p(z + Delta, lambda0, t) - p(z - Delta, lambda0, t)) / (2 * Delta);
f4 := (z, t) -> (p(z + 2 * Delta, lambda0, t) - 2 * p(z, lambda0, t) + p(z - 2 * Delta, lambda0, t)) / (4 * Delta);
j11 := (z, t) -> eval(diff(f3(w, t), w), w = z);
j12 := (z, t) -> eval(diff(f3(z, w), w), w = t);
j21 := (z, t) -> eval(diff(f4(w, t), w), w = z);
j22 := (z, t) -> eval(diff(f4(z, w), w), w = t);
det2 := (z, t) -> j11(z, t) * j22(z, t) - j12(z, t) * j21(z, t);

```

```

dz := (z, t) -> (1 / det2(z, t)) * (j22(z, t) * f3(z, t) - j12(z, t) * f4(z, t));
dt := (z, t) -> (1 / det2(z, t)) * (-j21(z, t) * f3(z, t) + j11(z, t) * f4(z, t));
Zx := (z, t) -> z0 - dz(z, t);
Tl := (z, t) -> t0 - dt(z, t);
z0 := 0.2; t0 := 1.6;
for j from 1 by 1 to 20 while (|f3(z0, t0)| > 10 * (-7) or |f4(z0, t0)| > 10 * (-7)) do zl
:= Zx(z0, t0); tl := Tl(z0, t0); z0 := zl; t0 := tl; end do : z0; t0; j;
c := 0;
for t0 from 1.9 by -0.01 to 1.3 do c := c + 1; x1 := 0.0001; y1 := 0.324; for i from 1 by 1
to 50 while (|f1(x1, y1, t0)| > 10 * (-7) or |f2(x0, y0, t0)| > 10 * (-7)) do x1 := X(x0,
y0, t0); y1 := Y(x0, y0, t0); x0 := x1; y0 := y1; V1[c] := t0; V2[c] := x0; V3[c] := y0;
end do : printf("%f %f %f %f\n", c, t0, x0, y0, i); V1[c]; V2[c]; V3[c]; end do;
i := 0;
for t0 from 1.9 by 0.01 to 2.14 do i := i + 1; Sf := fsolve({f1(xw, yw, t0), f2(xw, yw, t0)}, {xw
= 0..0.144, yw = 0.144..0.3}); V4[i] := t0; V5[i] := rhs(Sf[1]); V6[i] := rhs(Sf[2]);
printf("%f %f %f %f\n", i, V4[i], V5[i], V6[i]); end do;

```

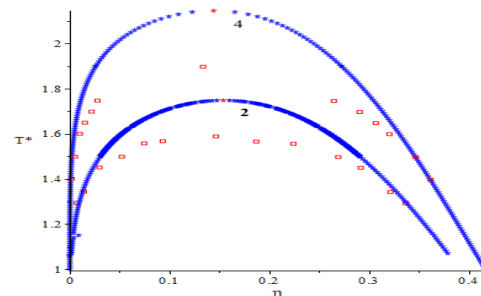


IMAGEN 2: gráfica de T contra η para $m=2,4$ $\lambda=1.5$. Los cuadrados rojos son resultados de simulación [1], los asteriscos azules son los puntos de equilibrio predichos por la teoría SAFT-VR, mientras que los asteriscos rojos son los puntos críticos. Puede observarse el empalme de los puntos obtenidos con el método de Newton y el algoritmo de maple entre $T=1.5$ y $T=1.6$,