

SIMULACIÓN MOLECULAR DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE LA MEZCLA N₂-NC₅ POR SIMULACIONES MONTE CARLO

MOLECULAR SIMULATION OF THE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM OF N₂-NC₅ MIXTURE BY MONTE CARLO SIMULATIONS

Florianne Castillo-Borja^{1*}, Richart Vázquez-Román², Ulises I. Bravo-Sánchez¹

(1) Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química, Av. López Mateos 1801 Ote., Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, Ags., CP 20256 - México

(2) Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Química, Av. Tecnológico s/n, Celaya, Gto., CP 38010 - México

*autor de contacto (e-mail: floriannecb@gmail.com)

Recibido: 17/12/2012 - Evaluado: 01/03/2013 - Aceptado: 02/07/2013

RESUMEN

En este trabajo se usaron simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs para describir el equilibrio de fases líquido-vapor del sistema nitrógeno-n-pentano para tres isoterms. Se analizó un amplio rango de presiones que consideran hasta los 25 MPa. El sistema fue modelado usando los potenciales intermoleculares Galassi-Tildesley para el nitrógeno y SKS para el n-pentano. Los resultados obtenidos fueron comparados contra datos experimentales. Lejos de la región del punto crítico los modelos analizados reproducen favorablemente la forma de la curva del equilibrio de fases y en la cercanía del punto crítico los resultados tienden a alejarse del comportamiento experimental. Se determinaron los puntos críticos (presión, densidad y composición) para las tres isoterms usando un método de extrapolación basado en leyes de escalamiento, obteniéndose resultados satisfactorios. Las curvas de coexistencia calculadas son adecuadas aun cuando los modelos analizados no contienen parámetros de interacción binaria optimizados.

ABSTRACT

This study used Monte Carlo simulations in the Gibbs ensemble to describe the liquid-vapor phase equilibrium of nitrogen-n-pentane system for three isotherms. The study analyzed a wide range of pressures ranging up to 25 MPa. The system was modeled using the intermolecular potential Galassi-Tildesley for nitrogen and SKS for n-pentane. Results were compared against experimental data. Far from the critical point region, analyzed models reproduce favorably shape of the curve of phase equilibrium and in the vicinity of the critical point, results tend to move away from the experimental behavior. Critical points were determined (pressure, density and composition) for the three isotherms using an extrapolation method based on scaling laws, with satisfactory results. Calculated coexistence curves are adequate even if the models analyzed do not contain optimized binary interaction parameters.

Palabras clave: colectivo Monte Carlo Gibbs; equilibrio líquido-vapor; punto crítico; isoterms

Keywords: Gibbs ensemble Monte Carlo; vapor-liquid equilibrium; critical point; isotherms

INTRODUCCIÓN

Para el desarrollo y diseño de muchos procesos industriales es importante conocer el comportamiento de las fases en que se encuentran las sustancias y sus mezclas involucradas. Una práctica muy común para calcular el equilibrio de fases líquido-vapor (ELV) es usar una ecuación de estado u otro tipo de correlaciones generalizadas. La mayoría de estas ecuaciones son fáciles de usar y por su simplicidad resultan en cálculos relativamente rápidos. Sin embargo, dependiendo del sistema bajo estudio, se pueden tener grandes errores desde las predicciones, debido a la inadecuada descripción de las interacciones moleculares, por ejemplo, en mezclas de alcoholes o agua con un componente no polar. A menudo se usan parámetros de interacción binaria en las ecuaciones de estado para corregir estas imprecisiones en la estimación del equilibrio de fases. Estos parámetros son obtenidos de ajustes de datos experimentales y sólo son válidos para las mezclas y condiciones termodinámicas utilizadas en su ajuste. A pesar de que a lo largo de los años se ha acumulado una gran cantidad de datos experimentales es prácticamente imposible tener datos para todo el rango de temperaturas, presiones y composiciones.

Debido al incremento de la capacidad de cómputo, hoy en día es posible determinar el equilibrio de fases usando simulación molecular. Esta técnica requiere de un mayor tiempo de cómputo que el necesitado por una ecuación de estado y es posible detallar aspectos moleculares de las especies involucradas. Aún cuando en algunos trabajos se ha visto la necesidad de usar parámetros de interacción binaria para mejorar el desempeño de las simulaciones moleculares del equilibrio líquido-vapor en mezclas (Stoll *et al.*, 2003); es común no usar parámetros de interacción binaria, obteniendo aún así muy buenas aproximaciones a los datos experimentales (Potoff & Siepmann, 2001; Kamath & Potoff, 2006). Además el uso de este tipo de simulaciones tiene la ventaja de que permite explorar el comportamiento de los sistemas a un nivel más detallado, ofreciendo resultados del tipo estructural que no se obtienen con las aproximaciones de ecuación de estado de manera directa. Finalmente, otro uso que tienen las simulaciones moleculares es que permiten analizar condiciones experimentales de presión y/o temperatura que resultarían peligrosas o requerirían de un equipo costoso.

El cálculo del equilibrio de fases mediante simulación molecular requiere principalmente de un modelo que describa apropiadamente las interacciones moleculares y un adecuado algoritmo de simulación como puede ser el método del colectivo de Gibbs (GEMC) o los métodos de integración termodinámica de Gibbs-Duhem y el método de histogramas sopesados (histogram reweighting). La principal ventaja del colectivo de Gibbs es que permite en una sola simulación Monte Carlo predecir las composiciones de las fases en equilibrio (Panagiotopoulos, 1987).

La simulación del equilibrio de fases a altas presiones es una de las principales aplicaciones de la simulación molecular. En particular, existen cada día mayor número de pozos petroleros que requieren la inyección de nitrógeno o dióxido de carbono para conservar su presión y mantenerse en producción (Silva-Oliver *et al.*, 2006). Esta situación conduce a la necesidad de conocer datos de equilibrio de fases y propiedades termodinámicas de los sistemas involucrados a las condiciones de los yacimientos para un apropiado diseño de equipos y procesos. Estos datos experimentales resultan en ocasiones difíciles y costosos de obtener debido a las elevadas condiciones de presión y temperatura. Por lo anterior resulta conveniente aplicar técnicas de simulación molecular para intentar describir los sistemas nitrógeno-n-alcanos. Además, para sistemas que incluyen nitrógeno y n-alcanos, algunas de las ecuaciones cúbicas más sencillas fallan y requieren de datos experimentales para optimizar sus parámetros de interacción binaria y lograr una correcta descripción del equilibrio líquido-vapor. Una de las ecuaciones de estado más utilizada para describir estas mezclas es la ecuación SAFT en sus diferentes versiones (Silva-Oliver *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2006). Existen varios trabajos que reportan simulaciones Monte Carlo incluyendo nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y n-alcanos pero no incluyen la mezcla analizada en este trabajo (Potoff & Siepmann, 2001; Stoll *et al.*, 2003; Carrero-Mantilla & Llano-Restrepo, 2003; Kholmatov & Keil, 2011). En este trabajo se usaron simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs (GEMC) para describir el equilibrio líquido-vapor del sistema nitrógeno-n-pentano a altas presiones. Las dos fases o cajas de simulación pueden intercambiar materia, además se permiten cambios de

volumen y de movimientos moleculares dentro de las fases, esto con la finalidad de satisfacer el equilibrio de fases. Los resultados obtenidos son fracciones molares y densidades en cada fase.

METODOLOGÍA

La simulación Monte Carlo (MC) es una técnica que combina la mecánica estadística y la generación de números aleatorios para muestrear el espacio de configuraciones de un sistema y de esta manera obtener promedios de las propiedades termodinámicas. Existen diferentes tipos de simulaciones MC dependiendo de las condiciones termodinámicas que se deseen simular. En el caso del equilibrio de fases los métodos más usados son el colectivo de Gibbs (Panagiotopoulos, 1987), la integración termodinámica de Gibbs-Duhem (Kofke, 1993), el método de inserción de partícula de prueba (Vrabec, & Fischer, 1995) y el método de histogramas sopesados (Ferrenberg & Swendsen, 1989). En este trabajo se usará el método del colectivo de Gibbs (GEMC) por que permite obtener datos del ELV en una sola simulación. Las simulaciones GEMC se realizaron utilizando el programa MCCCSTowhee 7.0.1 (Martín, 2008).

Para generar cada nueva configuración del sistema se incluyeron movimientos aleatorios de cambios de volumen, transferencia de moléculas entre las fases y desplazamientos traslacional y rotacional de las moléculas. Los rangos de desplazamientos y cambios de volumen se ajustaron para satisfacer un 50% de aceptación de los movimientos. Para aumentar el número de transferencias de moléculas entre las fases se usó el método coupled-decoupled configurational-bias Monte Carlo (CBMC) (Martín & Siepmann, 1999; Martín & Frischknecht, 2006). La inserción al azar de una molécula en alguna de las fases puede resultar en una baja probabilidad de aceptación si la transferencia es de gas a líquido, por eso el método CBMC permite reconstruir las moléculas átomo por átomo en regiones de energía favorable que se detectan con anterioridad, evitando así el traslape con otras moléculas. Con estos movimientos, las dos fases se mantuvieron con presión y temperatura constante y un número de moléculas constante distribuido entre las dos fases.

Toda condición termodinámica analizada requirió de un número de movimientos de equilibración, en donde las propiedades termodinámicas comenzaron a fluctuar alrededor de un valor constante, posteriormente se siguió con una fase de producción en donde se obtuvieron los promedios de las propiedades termodinámicas. Para comenzar las simulaciones GEMC de cada una de las isothermas se inició a partir de una configuración inicial ordenada que consiste en 300 moléculas acomodadas en un arreglo cúbico o retículo. Para la distribución de las moléculas de cada especie en las dos cajas se usó como valor inicial el valor experimental de las fracciones mol en la fase líquida y vapor. Las dimensiones iniciales de las cajas de simulación fueron de aproximadamente 35 Angstrom y 65 Angstrom para las fases líquida y vapor, respectivamente. Debido a este arreglo ordenado inicial, se requirió mayor cantidad de ciclos de equilibración para el primer punto termodinámico de cada isoterma. En promedio, para este punto inicial de las isothermas se usaron aproximadamente 3×10^6 configuraciones en la fase de equilibración. Para los siguientes puntos analizados cada configuración inicial consistió de la configuración final del punto anterior, reduciendo así el número de ciclos necesarios para la etapa de equilibración. Para estos puntos, en promedio se requirieron más de 900×10^3 configuraciones para la fase de equilibración. Los promedios se obtuvieron durante la fase de producción que abarcó en promedio las siguientes 900×10^3 configuraciones. Cerca del punto crítico se requirió de un mayor número de movimientos para la equilibración y producción de algunos de los puntos analizados. Cada punto analizado se simuló por triplicado con el fin de reducir las incertidumbres, variando la semilla del generador de números aleatorios, la distribución inicial de las moléculas en cada fase, la longitud de las cajas de simulación, las probabilidades de cada uno de los movimientos permitidos: cambios de volumen, traslación, rotación, intercambio de partículas. Posteriormente, el valor de cada propiedad reportada en la sección de resultados se obtuvo del promedio de los tres valores de cada simulación. En cada simulación se usó la técnica de dividir los resultados en bloques y obtener el promedio de los promedios de cada bloque con el fin de reducir la correlación entre los datos. Los resultados obtenidos incluyen composiciones y densidades para las dos fases. Se hicieron simulaciones para 3 isothermas en un rango de 344.3-398.3 K y las presiones abarcan un rango de hasta 20 MPa. En ningún caso se usaron parámetros de interacción binaria. Las interacciones Lennard-Jones fueron truncadas usando un radio de corte menor a la

mitad de la caja de simulación. Se usaron condiciones de frontera periódica para cada fase y se aplicaron correcciones analíticas de largo alcance a los cálculos de energía y presión.

Potenciales moleculares

Las simulaciones Monte Carlo requieren de un potencial o campo de fuerza que describa las interacciones entre las moléculas del sistema. En este trabajo se usaron los potenciales de Galassi-Tildesley (GT) (Galassi & Tildesley, 1994) para describir al nitrógeno y el potencial SKS para el n-pentano (Smit *et al.*, 1995). Existen reportados varios potenciales para el nitrógeno, algunos han sido obtenidos a partir de técnicas ab-initio e incluyen términos que consideran las interacciones cuadrúpolo-cuadrúpolo, por lo cual las expresiones analíticas de estos potenciales resultan algo elaboradas (Ling & Rigby, 1984; Avoird *et al.*, 1986). Además, estos potenciales no tienen parámetros ajustados para cálculos de ELV, en su lugar se han ajustado para reproducir el segundo coeficiente virial y varias propiedades del nitrógeno sólido. Se han desarrollado otro tipo de potenciales, sin embargo no todos se han ajustado a la forma analítica de Lennard-Jones 12-6 para las interacciones de no-enlace (Lago *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 2000; Vrabec *et al.*, 2001). El inconveniente con estos potenciales surge cuando se simulan mezclas con otras sustancias que tienen un modelo de potencial diferente y se calculan las interacciones entre ellas. Los potenciales GT y SKS tienen la misma forma Lennard-Jones 12-6, por lo que resultan convenientes para calcular las interacciones entre pares de moléculas diferentes. En el caso del potencial GT este no ha sido optimizado para reproducir el ELV del nitrógeno, mientras que el modelo SKS ha sido ajustado para reproducir el ELV de diferentes n-alcenos en un amplio rango de temperaturas.

El potencial GT considera al nitrógeno como dos sitios de interacción sin cargas electrostáticas y con una distancia y ángulo fijo entre los sitios de 1.08899 Å y 180°, respectivamente. El potencial para el n-pentano utiliza una aproximación de átomos unidos, es decir, considera cada sitio de interacción con los hidrógenos implícitos en cada carbono, además no considera cargas electrostáticas. Este potencial mantiene fija la distancia entre los sitios en un valor de 1.54 Å y considera flexibilidad en los ángulos de los enlaces de la molécula y torsión de sus enlaces.

Para los potenciales usados en este trabajo las interacciones de no enlace entre sitios de diferentes moléculas y dentro de la misma molécula, si los dos sitios están alejados más de 4 sitios entre sí, se calculan con la ecuación 1:

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los sitios i y j , σ_{ij} y ϵ_{ij} son los parámetros Lennard-Jones. Todas las interacciones son aditivas a pares y para las interacciones entre sitios diferentes se usaron las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (ecuaciones 2 y 3):

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3)$$

Para el n-pentano, el ángulo de enlace puede fluctuar de acuerdo al potencial armónico de acuerdo con la ecuación 4:

$$u(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

donde θ , θ_0 , y k_{θ} son el ángulo medido, el ángulo de equilibrio y la constante de flexión, respectivamente.

Existe también para el n-pentano un solo ángulo diedro para el cual el movimiento está dado por la ecuación 5:

$$u(\phi) = 0.5c_1(1 + \cos\phi) + 0.5c_2(1 - \cos2\phi) + 0.5c_3(1 + \cos3\phi) \quad (5)$$

donde ϕ es el ángulo diedro medido y c_k son los coeficientes de Fourier. Los parámetros para los potenciales de las ecuaciones 1-5 se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros para los potenciales de interacción intermolecular e intramolecular

Modelo	Parámetro	Valor
GT (Galassi & Tildesley 1994)	σ_{NN} (Å)	3.31
	ϵ_{NN}/k_B (K)	37.3
SKS (Smit <i>et al.</i> , 1995)	$\sigma_{CH_2}, \sigma_{CH_3}$ (Å)	3.93
	ϵ_{CH_2}/k_B (K)	47.0
	ϵ_{CH_3}/k_B (K)	114
	k_θ (K rad ⁻²)	62500
	θ_0 (deg)	114
	c_1 (K)	355
	c_2 (K)	-68.19
	c_3 (K)	791.3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se predice el ELV de la mezcla binaria nitrógeno y n-pentano para tres isotermas (344.3, 377.9 y 398.15 K) en un amplio rango de presiones, cercanas al punto crítico. El desempeño del modelo GT para el nitrógeno ha sido probado por Potoff para el cálculo del ELV de nitrógeno puro (Potoff & Siepmann, 2001). Estos autores observaron que el modelo GT subestima las densidades del vapor, mientras que las densidades del líquido son sobre predichas a altas temperaturas y las predice por debajo de los datos experimentales a bajas temperaturas. Además, el modelo GT subestima las presiones de vapor en todo el rango de temperaturas analizado (85-125 K). Sin embargo, este modelo tiene la ventaja de ser sencillo de implementar, pues solo consiste de dos sitios Lennard-Jones y no considera cargas electrostáticas, por lo cual se reduce el tiempo de cómputo en los cálculos y será interesante investigar el desempeño del potencial GT en el ELV de la mezcla nitrógeno-n-pentano.

El comportamiento presión-composición de la mezcla N₂-n-pentano a 344.3 K se muestra en la Figura 1. Los resultados para las simulaciones GEMC y con la ecuación de estado Peng-Robinson son comparadas con datos experimentales (Silva-Oliver *et al.*, 2006). Los cálculos obtenidos con la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson fueron obtenidos sin usar parámetros de interacción binaria y usando una regla de mezclado lineal para el parámetro b y una media geométrica para el parámetro a. Los datos simulados con el colectivo de Gibbs cerca del punto crítico convergen al comportamiento de una misma fase, no pudiendo predecir la coexistencia de dos fases. Se probaron varias alternativas para lograr la separación en dos fases como: cambio en el valor de la semilla del generador de números aleatorios, cambio en el valor de las probabilidades de los movimientos de traslación, rotación, intercambio de moléculas, tamaño de las cajas de simulación, diferentes distribuciones iniciales de moléculas en las cajas de simulación, mayor número de moléculas en cada una de las fases y mayores tiempos de simulación. Sin embargo, no se logró con los modelos usados en este trabajo lograr el equilibrio de las fases líquido-vapor para presiones cercanas al punto crítico en el caso de las tres isotermas.

En la Figura 1 se observa para las dos fases una adecuada aproximación de los dos modelos para presiones por debajo de los 15000 kPa y conforme se acerca al punto crítico ambos modelos se alejan de los datos experimentales. En la región de la fase líquida la ecuación de estado sobre predice la composición de la mezcla y los resultados obtenidos con MC se encuentran más cercanos a los datos experimentales, mientras que la fase vapor es adecuadamente descrita por los dos métodos. Conforme se acerca al punto crítico existe una mayor desviación de los modelos con respecto a los datos experimentales.

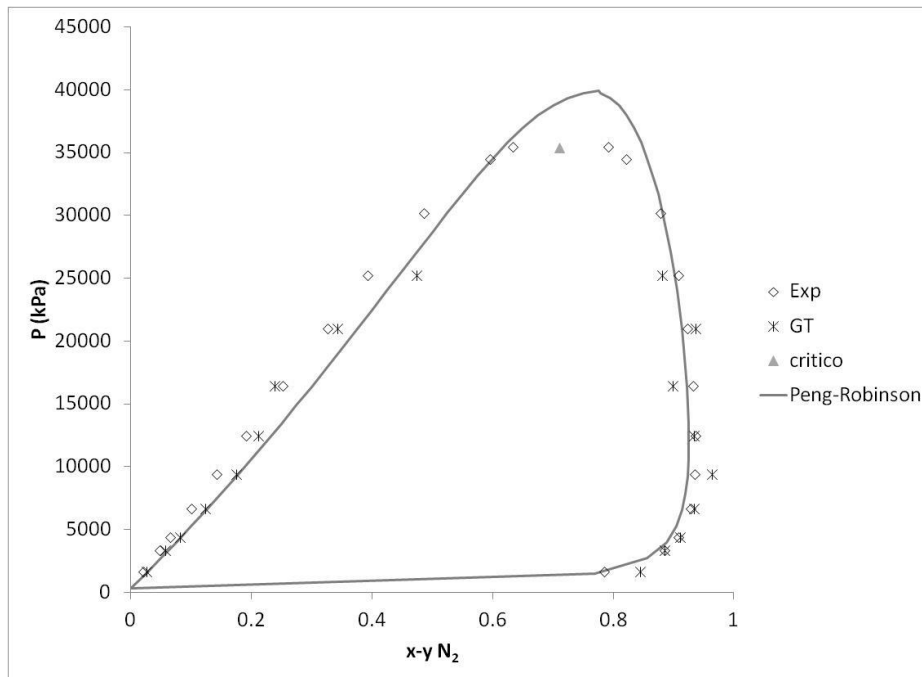


Fig. 1: Diagrama presión-composición del sistema nitrógeno-n-pentano para la isoterma de 344.3 K.

No obstante que el potencial intermolecular juega un rol muy importante en la precisión de los cálculos, los resultados anteriores pueden deberse a que la metodología del colectivo de Gibbs en la vecindad del punto crítico no es la más adecuada y sería más conveniente usar otro método de cálculo, como puede ser el método de histogram reweighting. Otra razón para la falla de las simulaciones MC cerca del punto crítico puede ser el efecto del tamaño del sistema y el uso de condiciones de frontera periódicas. Cerca del punto crítico las fluctuaciones en las densidades de las dos fases son tan grandes que se requieren simulaciones que permitan capturar estas fluctuaciones y no limiten las fluctuaciones al tamaño de las cajas de simulación.

En la Figura 2 se muestran las predicciones de las simulaciones del diagrama P-x-y de la mezcla N₂-n-pentano a 377.9 K con los promedios obtenidos de las tres simulaciones que se hicieron para cada punto. Se muestran además los datos experimentales para su comparación (Silva-Oliver *et al.*, 2006) y los resultados obtenidos con la ecuación de estado cúbica. De acuerdo a lo observado en la Figura 2 se puede inferir que existe una adecuada concordancia entre los valores calculados por simulación molecular y los datos experimentales en las región por debajo de los 15000 kPa y mientras nos acercamos al punto crítico los valores predichos se alejan de los experimentales para las simulaciones MC y la ecuación de estado, siendo mayor la desviación para ambos modelos en la fase líquida. Al igual que en la anterior isoterma se observa una sobrepredicción de la composición en la fase líquida. A partir de la presión de 19.7 MPa se observa una desviación para las predicciones de la composición en la fase líquida. Aún cuando se variaron los parámetros iniciales de cada una de las réplicas y se dejaron por más tiempo las simulaciones, se llegó a un resultado similar lo cual se puede deber a que los modelos intermoleculares por si solos ya no son capaces de describir las interacciones moleculares a estas condiciones.

Para la isoterma de 398.15 K se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 3 y se comparan con los datos experimentales (Silva-Oliver *et al.*, 2006) y la ecuación de estado cúbica. Se observa que en general la fase líquida es la que mejor reproduce las simulaciones MC, mientras que la fase vapor es sobre predicha en las simulaciones moleculares. Los resultados obtenidos con la ecuación de estado son similares a los obtenidos en las otras isotermas.

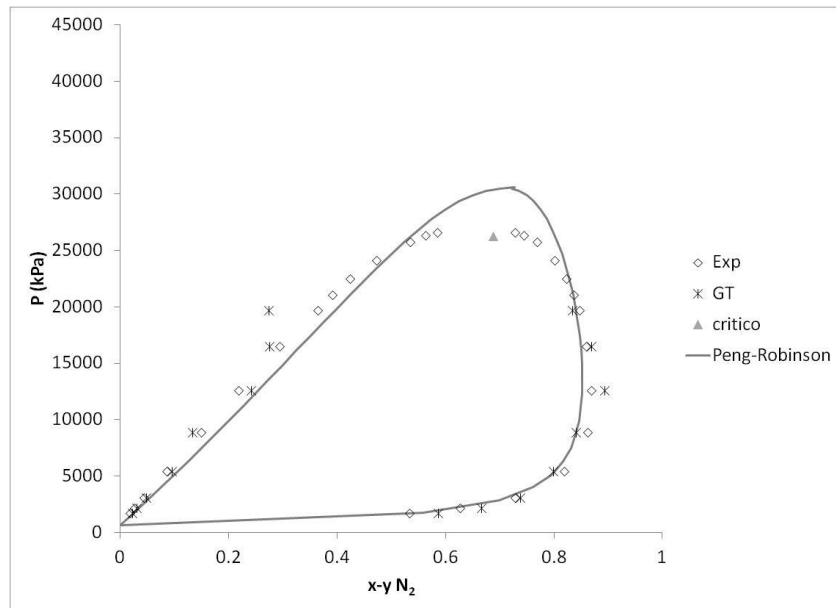


Fig. 2: Diagrama presión-composición del sistema nitrógeno-n-pentano para la isoterma de 377.9 K.

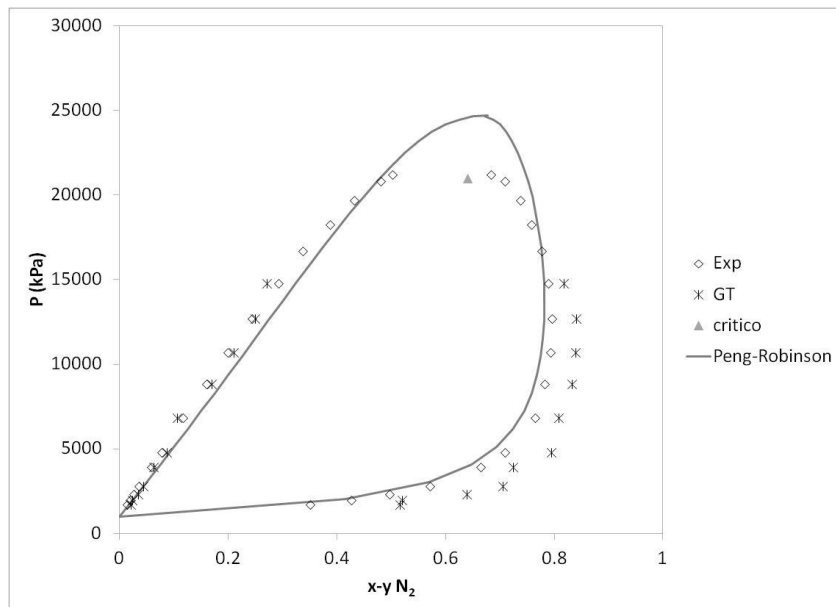


Fig. 3: Diagrama presión-composición del sistema nitrógeno-n-pentano para la isoterma de 398.15 K.

Los resultados mostrados en las tres isotermas de las Figuras 1-3 indican que los modelos analizados son adecuados para describir el ELV de la mezcla nitrógeno-n-pentano a presiones moderadas y fallan al aumentar la presión. La principal diferencia entre los dos modelos analizados se puede observar principalmente en la región de la fase líquida en donde la ecuación de estado sobre predice la composición. Además, aún cuando no se hicieron simulaciones MC a presiones cercanas al punto crítico debido a que se requeriría un sistema de mayor tamaño y tiempos de simulación mayores para estabilizar las fluctuaciones inherentes a la cercanía del punto crítico, la forma de los diagramas es predicha aceptablemente. Es importante mencionar que las predicciones logradas no usaron ningún parámetro de interacción binaria, que podrían ayudar a mejorar los cálculos.

Además de los diagramas presión-composición se obtuvieron las densidades de cada fase para las isotermas analizadas, los resultados se muestran en la Figura 4. No se tienen datos reportados para esta propiedad, sin embargo se observa una tendencia adecuada en los resultados calculados con simulación molecular.

Tabla 2: Densidades del sistema nitrógeno-n-pentano para las tres isotermas

T = 344.3 K		
P (kPa)	ρ_L (g/cm ³)	ρ_V (g/cm ³)
1670	0.5738±0.0027	0.0208±0.0007
3310	0.5699±0.0047	0.0394±0.0009
4380	0.5647±0.0092	0.0502±0.0013
6650	0.5653±0.0041	0.0735±0.0017
9420	0.5608±0.0044	0.0975±0.0022
12470	0.5656±0.0059	0.1366±0.0057
16410	0.5722±0.0076	0.1886±0.0108
20980	0.5543±0.0084	0.2122±0.0197
25240	0.5148±0.0124	0.2810±0.0230
T = 377.9 K		
P (kPa)	ρ_L (g/cm ³)	ρ_V (g/cm ³)
1710	0.5295±0.0069	0.0274±0.0013
2160	0.5317±0.0048	0.0312±0.0016
3090	0.5288±0.0054	0.0408±0.0033
5410	0.5215±0.0055	0.0680±0.0059
8870	0.5255±0.0082	0.0871±0.0064
12600	0.5149±0.0101	0.1331±0.0039
16490	0.5216±0.0061	0.1746±0.0096
19700	0.5292±0.0042	0.2043±0.0149
T = 398.15 K		
P (kPa)	ρ_L (g/cm ³)	ρ_V (g/cm ³)
1700	0.5115±0.0075	0.0277±0.0011
1970	0.5153±0.0054	0.0329±0.0016
2310	0.5133±0.0056	0.0336±0.0024
2800	0.5139±0.0063	0.0368±0.0021
3900	0.5142±0.0098	0.0517±0.0041
4810	0.5063±0.0086	0.0566±0.0048
6810	0.5158±0.0073	0.0727±0.0064
8810	0.4968±0.0047	0.0983±0.0024
10710	0.4910±0.0080	0.1178±0.0029
12710	0.4876±0.0066	0.1400±0.0044
14760	0.4909±0.0134	0.1681±0.0144

Para los resultados de simulación molecular se determinaron los parámetros críticos de presión, densidad y composición (P_c , ρ_c y x_c) usando leyes adecuadas de escalamiento y algunos de los datos de equilibrio. Con este método las regiones de los diagramas presión-composición y presión-densidad cercanas al punto crítico se representan por medio de las ecuaciones (Ungerer *et al.*, 2005):

$$\rho_\varphi = \rho_c + \lambda(P_c - P) + \varepsilon \frac{\gamma}{2}(P_c - P)^\beta \quad (6)$$

$$x_\varphi = x_c + \left(\lambda_1 - \varepsilon \frac{\lambda_2}{2}\right)(P_c - P) - \varepsilon \frac{\mu}{2}(P_c - P)^\beta \quad (7)$$

donde φ representa las fases líquida o vapor; $\varepsilon = 1$ para la fase líquida y $\varepsilon = -1$ para la fase vapor; $\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \mu, \gamma$ son coeficientes ajustables que se obtienen por medio de regresión de un sub-conjunto de datos de coexistencia

por debajo del punto crítico para cada isoterma. Se seleccionaron datos de coexistencia que no estuvieran tan cercanos al punto crítico, ni a presiones demasiado bajas por que la aproximación por medio de una expansión en series de Taylor no es adecuada muy alejada del punto crítico. Los resultados que se obtuvieron después de este ajuste se muestran en la Tabla 2 para los resultados de las simulaciones MC y se comparan con los reportados por otros autores (Silva-Oliver *et al.*, 2006). Se encontró una buena aproximación de los parámetros críticos. En el caso de la ecuación de estado la determinación de los puntos críticos se observa en las Figuras 1-3, encontrando que en este caso para las tres isotermas se sobre predice la presión crítica.

Tabla 3: Parámetros críticos

T (K)	P _c (MPa)	P _c * (MPa)	x _c	x _c *	ρ _c (kg/m ³)
344.3	35.36	36.16	0.7100	0.7275	449.74
377.9	26.26	26.97	0.6871	0.6612	389.72
398.3	20.98	21.86	0.6400	0.6032	320.39

*(Silva-Oliver *et al.*, 2006)

CONCLUSIONES

Se realizaron simulaciones Monte Carlo del sistema nitrógeno-n-pentano en el colectivo de Gibbs para calcular el equilibrio de fases de este sistema para tres isotermas en el rango de 344.3-398.3 K. Los resultados para las composiciones en las fases vapor y líquido concuerdan adecuadamente con los datos experimentales reportados para este sistema en la región de presión moderada y conforme se acerca al punto crítico los errores se incrementan. Las mejores predicciones se lograron para la isoterma de 344.3 K y en general los modelos analizados describieron adecuadamente la mayoría de los datos experimentales. Aun cuando los potenciales analizados en este trabajo solo han sido optimizados para reproducir adecuadamente el equilibrio liquido-vapor de componentes puros, producen resultados satisfactorios para la mezcla analizada. Sin embargo, en un futuro sería conveniente mejorar los parámetros de los modelos para una representación más adecuada del equilibrio liquido-vapor a mayores presiones y sobre todo cerca del punto crítico.

El método del colectivo de Gibbs no permite la localización de los puntos críticos del sistema de manera precisa debido a las fuertes fluctuaciones de densidad en la región crítica las cuales no pueden ser apreciadas en una caja de simulación de longitud finita. Con el fin de superar estas dificultades se podrían usar técnicas como la de Histogram Reweighting (Ferrenberg & Swendsen, 1989). Sin embargo, lejos de la región del punto crítico existe una buena aproximación con el colectivo de Gibbs.

Las simulaciones moleculares permitieron calcular adicionalmente otras propiedades termodinámicas de interés, tales como densidad, energías y entalpías, las cuales aún cuando no se tienen datos experimentales sobre los cuáles establecer una comparación, los resultados aquí obtenidos concuerdan en su comportamiento con lo esperado. Finalmente, las simulaciones sirven como una alternativa a los cálculos con ecuaciones de estado y la información adicional obtenida como densidades, energías, información estructural complementa la información experimental disponible y permiten conocer a un nivel más detallado la configuración de los sistemas analizados.

REFERENCIAS

1. Avoird, A.v.d., Wormer, P.E.S. & Jansen, A.P.J. (1986). An improved intermolecular potential for nitrogen. *J. Chem. Phys.*, 84 (3), 1629-1636.
2. Carrero-Mantilla, J. & Llano-Restrepo, M. (2003). Vapor-liquid equilibria of the binary mixtures nitrogen + methane, nitrogen + ethane and nitrogen + carbon dioxide, and the ternary mixture nitrogen + methane + ethane from Gibbs-ensemble molecular simulation. *Fluid Phase Eq.*, 208, 155-169.

3. Ferrenberg, A.M. & Swendsen, R.H. (1989). Optimized Monte Carlo data analysis. *Phys. Rev. Lett.*, *63*, 1195-1198.
4. Galassi, G. & Tildesley, D.J. (1994). Phase diagrams of diatomic molecules using Gibbs ensemble Monte Carlo method. *Mol. Sim.*, *13*, 11-24.
5. Kamath, G. & Potoff, J.J. (2006). Monte Carlo predictions for the phase behavior of H₂S+n-alkane, H₂S+CO₂, CO₂+CH₄ and H₂S+CO₂+CH₄ mixtures. *F. Phase Eq.*, *246*, 71-78.
6. Kholmatov, K.U. & Keil, F.J. (2011). Monte Carlo simulations of phase equilibria of binary mixtures containing methane, ethane, n-pentane, nitrogen, and oxygen comparison with experimental measurements and predictions of Peng-Robinson EOS and Perturbed-Chain SAFT. *J. Univ. Chem. Tech. Met.*, *46* (3), 267-274.
7. Kofke, D.A. (1993). Gibbs-Duhem integration: a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation. *Mol. Phys.* *78*, 1331-1336.
8. Lago, S., Garzón, B., Calero, S. & Vega, C. (1997). Accurate simulations of the vapor-liquid equilibrium of important organic solvents and other diatomics. *J. Phys. Chem. B.*, *101*, 6763-6771.
9. Ling, M.S.H. & Rigby, M. (1984). Towards an intermolecular potential for nitrogen. *Mol. Phys.* *51* (4). 855-882.
10. Martin, M.G. (2008). MCCCSTowhee 7.0.1. Sitio web: <http://towhee.sourceforge.net/>.
11. Martin, M.G. & Frischknecht, A.L. (2006). Using arbitrary trial distributions to improve intramolecular sampling in configurational-bias Monte Carlo. *Mol. Phys.*, *104*, 2439-2456.
12. Martin, M.G. & Siepmann, J.I. (1999). Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. Transferable potentials for phase equilibria. 2. United-atom description of branched alkanes. *J. Phys. Chem. B.*, *103*, 4508-4517.
13. Panagiotopoulos, A.Z. (1987). Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, *61*, 813-826.
14. Potoff, J.J. & Siepmann, J.I. (2001). Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE J.*, *47*, 1676-1682.
15. Silva-Oliver, G., Eliosa-Jiménez, G., García-Sánchez, F. & Avendaño-Gómez, J.R. (2006). High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-n-pentane system. *F. Phase. Eq.*, *250*, 37-48.
16. Smit, B., Karaborni, S. & Siepmann, J.I. (1995). Computer simulations of vapor-liquid phase equilibria of n-alkanes. *J. Chem. Phys.*, *102*, 2126-2140.
17. Stoll, J., Vrabec, J. & Hasse, H. (2003). Vapor-Liquid equilibria of mixtures containing nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and ethane. *AIChE J.*, *49* (8), 2187-2198.
18. Ungerer, P., Tavitian, B. & Boutin, A. (2005). Applications of molecular simulation in the oil and gas industry. Monte Carlo Methods. 1^a ed. Paris: IFP Publications.
19. Vrabec, J. & Fischer, J. (1995). Vapour liquid equilibria of mixtures from the NpT plus test particle method. *Mol. Phys.*, *85*, 781-792.

20. Vrabec, J., Stoll, J. & Hasse, H. (2001). A Set of Molecular Models for Symmetric Quadrupolar Fluids. *J. Phys. Chem. B*, *105*, 12126-12133.
21. Yang, J., Ren, Y., Tian, A. & Sun, H. (2000). COMPASS Force Field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases. *J. Phys. Chem. B*, *104*, 4951-4957.
22. Zhao, H., Morgado, P., Gil-Villegas, A. & McCabe, C. (2006). Predicting the phase behavior of nitrogen+n-alkanes for enhanced oil recovery from the SAFT-VR approach: examining the effect of the quadrupole moment." *J. Phys. Chem. B*, *110* (47), 24083-24092.

