



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

---

MODELADO FENOMENOLÓGICO DE UN SISTEMA  
TERNARIO ADECUADO A UN PROCESO DE CAPTURA DE  
 $CO_2$

---

TESIS

*QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE*

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

*PRESENTA*

**ING. LAYLET ROJAS TERRAZAS**

TUTOR PRINCIPAL

DR. FRANCISCO MANUEL SÁNCHEZ ARÉVALO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. MARCO A. REYES HUESCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Septiembre 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Jurado asignado

Presidente: Dr. Federico Méndez Lavielle

Primer vocal: Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo

Segundo vocal: Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto

Tercer vocal: Dr. Raúl Herrera Becerra

Secretario: Dr. Rafael Chávez Martínez

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de investigaciones en Materiales, UNAM.



# Dedicatoria

Esta tesis se la dedico a mi familia, en especial a mi mamá quien es el principal motor de mis sueños, por apoyarme en cada momento, por creer en mí, por todos los consejos, por desvelarse y estar dispuesta a acompañarme en cada agotadora y larga noche de estudio, por consentirme, por ser la mejor compañera. Gracias mamá.

A mi padre por todo su apoyo, cariño y por desear lo mejor para mí.

A mis hermanos Javier y César por su compañía, sus consejos, por alentarme a seguir adelante y consentirme. A mi hermana por su amistad, su compañía, su apoyo, sus regaños y por no dejar que me conforme.

Para mi abuelito Jorge quien me dio las bases, y aunque no está conmigo físicamente, está presente cada día, a Coco por todo su amor.

A mi mejor amigo y compañero Francisco, este proyecto no fue fácil, pero estuviste motivándome y ayudándome. Cuando todo parecía perdido, aparecías siempre tú para levantarme los ánimos y devolverme las fuerzas para seguir adelante. Gracias por regañarme, consentirme y amarme como sólo tú lo sabes hacer.

A mis pequeños quienes me enseñaron el significado de la fe, la confianza y la

esperanza. Por haberme dado todo su amor y su alegría incondicional.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a la máxima casa de estudios, la UNAM por haberme brindado la oportunidad de desarrollarme profesionalmente con una excelente calidad académica. En la que pase los mejores años de mi vida y los más duros también.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para continuar con mis estudios, al programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo económico otorgado para realizar mi estancia de investigación en el extranjero, al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por su apoyo en el proyecto "IN114618 "Microhidrodinámica de sistemas bifásicos. Simulaciones y experimentos de objetos embebidos y emulsiones" del cual se deriva este trabajo.

Agradezco al Dr. Francisco Sánchez, por haberme dado la confianza de trabajar con él, por sus consejos, su apoyo y su guía para llevar a cabo este trabajo.

Agradezco infinitamente al Dr. Marco Antonio Reyes Huesca, por invitarme a trabajar con él, por ser mi maestro por más de 7 años, por la paciencia que me ha tenido, por inspirarme a ser investigadora, por ayudarme con la programación de este trabajo y la teoría. Gracias por haberme guiado a lo largo de estos años. Por todo su apoyo, cariño y su confianza.

Quiero agradecer y dedicar esta tesis al Dr. Enrique Geffroy Aguilar por haberme

guiado a lo largo de este proyecto, quien se encargó de explicarme toda la física detrás de este proyecto e inculcarme la necesidad de hacer un cambio en la sociedad. Por creer en mí incluso más que yo, por todo su apoyo, su infinita ayuda invaluable, brindarme su tiempo hasta en fines de semana, sus consejos y por inculcarnos el ser buenas personas. Por último y no menos importante quiero agradecerle la beca alimenticia brindada y por ayudarme a encontrar mi verdadera pasión.

Agradezco a los miembros del jurado Dr. Federico Méndez Lavielle, al Dr. Raúl Herrera Becerra, al Dr. Rafael Chávez y al Dr. Arturo Mendoza por la revisión de esta tesis por sus invaluable comentarios, sugerencias y consejos.

Este trabajo es el fruto de las personas que me guiaron a través de mis estudios, tanto personal como profesionalmente, por eso agradezco a los profesores Jorge Ferrer, José Chávez, Baltasar Mena, Roberto Zenit, Fernando Velázquez, María Herlinda, Claudia Bautista, Ilich Argel, Antonmaria Minzoni, Edwin García, Flor Camarena y Gary Paskel.

Agradezco profundamente al Dr. José Juan Segovias por invitarme a trabajar en su grupo y abrirme las puertas de su laboratorio. Al grupo de TERMOCAL (Valladolid), por todas las enseñanzas y por hacerme sentir en casa aún cuando estaba lejos de ella. Gracias a los profesores , Eduardo Pérez, Ángel Villamañan, Rosa Villamañan, Ángel, César Chamorro, María del Carmen a mis compañeros y nuevos amigos Jorge Rubio, Laura de Pablo, Muteng, Raffaella Buratto, Sema Liñeira, Manuel Enzima gracias por las horas de diversión.



A Jorge Rubio, Matilde Gallego, Miguel Ángel Rubio y Laura de Pablo por adoptarme en mi camino por España, es difícil englobar en pocas palabras la gratitud y el cariño que les tengo.

El desarrollo de esta tesis no fue fácil pero todo este tiempo pude disfrutar de cada momento, que cada investigación, proceso y proyecto que se realizaron dentro de esta, y no sólo fue porque simplemente me dispuse a que así fuera, fue porque mis amigos estaban ahí. Este camino no hubiera sido lo mismo sin el apoyo y la amistad de mis compañeros de laboratorio: Elizabeth Tenorio, Eduardo Leiva, Jorge Benítez, Elsa Reyes, Marisol Garnica, Jonathan Lugo, Salvador Segoviano, Joana Rojas, Israel Rosas, Carlos. Doy mi más sincero agradecimiento a Alfredo San Juan y a Itzel Julio por su gran ayuda a lo largo de estos años, por tenerme paciencia, por ser mis maestros, creer en mí y su gran amistad.

A todos mis amigos Jair Aduna, Gabriela Martínez, Lolis Fonseca, Ricardo Neri, Alfonso Juarez, Óscar Peña, Gisela Campos, Cecilia Contreras, Eduardo Melman, Mauricio Cristobal, César de la Garza, Alan González, Rodrigo Pinedo, Juan Alfredo, Emanuel Meza, Marco Vinicio, Enrique Reyes, Luis Hernández, Adán Rodríguez, Javier Herver, Victor Valerdi, Oustin Estevez, Isabel Salgado, Anuar Harb, Aldo Aldaco, Renato Hernández, Antonio Villavicencio. A los nuevos amigos que hice en este camino, David Martínez, Benjamín Millan, José Frey, Sergio Garduño, Brenda Carreño, Ilse Hernández y a los mejores amigos que pude desear con quienes reí, lloré y experimenté nuevas emociones Karla Trujillo y Juan Pablo Berrones.

A mi mejor amiga Daniela Rangel que a pesar de la distancia y las dificultades siempre me escuchaba y me apoyaba en los momentos que más la necesitaba. Te quiero Dani.

A David Hinojosa, al Dr. Ariel Valladares y a los miembros del pleno del comité del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el apoyo que me brindaron para superar los grandes obstáculos en el camino y lograr llegar a la meta final.

A Juan Pablo Rojas, por creer en mí más que yo algunas veces, por todo tu apoyo, tu cariño, tu amistad y todas las palabras de alivio que me has brindado.

Agradezco a mi psicólogo Israel por darme la guía y las palabras para seguir adelante y luchar conmigo misma.

Finalmente agradezco a la empresa donde trabajo, a los mánagers y a mi jefa Janet Estrella por brindarme la oportunidad de laborar con ellos y darme el tiempo necesario para culminar este proyecto.

Gracias a todos los que formaron parte de este sueño, pues gracias a ustedes pudo volverse realidad.

# Índice general

Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XXIII
Lista de simbolos	1
Resumen . . . . .	5
<b>1 Antecedentes</b>	<b>7</b>
<b>2 Fluidos multicomponentes y multifásicos</b>	<b>15</b>
2.1 La termodinámica de los sistemas	
multifásicos . . . . .	16
2.1.1 Energía libre de Gibbs . . . . .	17
2.1.2 Energía libre de Helmholtz . . . . .	19
2.1.3 Soluciones regulares . . . . .	20
2.1.4 La regla de fases de Gibbs . . . . .	23
2.1.5 Descomposición espinodal:	
Inestabilidad Termodinámica . . . . .	25
2.2 Descripciones para la coexistencia de interfase . . . . .	28
<b>3 Evolución de sistemas multifásicos</b>	<b>33</b>

3.1	El método de campo de fase . . . . .	33
3.2	La ecuación de Cahn-Hilliard . . . . .	35
3.3	La ecuación de Cahn-Morral . . . . .	46
3.3.1	Ecuaciones de evolución . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Implementación del método de Campo de Fase</b>	<b>53</b>
4.1	Métodos numéricos . . . . .	54
4.1.1	Esquema por descenso de gradiente. Partición Cóncava-Convexa de la Energía Libre . . . . .	54
4.1.2	El complemento de Schur . . . . .	58
4.2	Solución numérica de la ecuación de Cahn–Morral . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>67</b>
5.1	Condiciones numéricas . . . . .	70
5.1.1	Caso 1: Evolución al equilibrio. Parámetros relevantes de re- ferencia . . . . .	70
5.1.2	Caso 2: Evolución al equilibrio. Efecto del ancho de la región no uniforme . . . . .	76
5.1.3	Caso 3: Evolución al equilibrio. Efecto de la densidad de energía en la región interfacial . . . . .	80
5.1.4	Caso 4: Evolución al equilibrio. Altas concentraciones de $CO_2$ - amina, simétrica . . . . .	87
5.1.5	Caso 5: Evolución al equilibrio. Baja concentración de $CO_2$ . .	92

5.1.6	Caso 6: Evolución al equilibrio. Composición mediana . . . . .	97
5.1.7	Caso 7: Evolución al equilibrio. Región espinodal . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Trabajo futuro</b>	<b>111</b>
<b>Apéndice:</b>		
<b>A</b>	<b>Captura y almacenamiento de <math>CO_2</math></b>	<b>121</b>

# Índice de figuras

1.1	Temperatura media global 1850-2017, la temperatura cero, se fijó para el período antes de la era Industrial. Imagen tomada y modificada de [1]. . . . .	8
1.2	Promedio mundial de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en partes por millón (ppm): la cantidad de moléculas de dióxido de carbono por millón de moléculas de aire seco y su tasa de aumento de 1970 a 2018. A lo largo del año, los valores son más altos en el invierno y más bajos en el verano. La línea roja oscura muestra la tendencia anual, calculada como un promedio móvil de 12 meses. Imagen tomada y modificada de [2]. . . . .	9

- 1.3 Esta figura muestra las reducciones de emisiones de las tecnologías de mitigación convencionales combinadas con la eliminación de dióxido de carbono. El escenario que aquí se muestra es consistente con una probabilidad de al menos 66% de mantener el calentamiento por debajo de 2°C en relación con los niveles preindustriales. Separar las emisiones (positivas) procedentes de la quema de combustibles fósiles, la industria y el uso del suelo (franja café), revela la escala de las emisiones negativas esperadas (franja azul). Para cualquier concentración y tipo de gas de efecto invernadero (e.g. metano, perfluorocarbonos y óxido nitroso)  $CO_2e$  significa la concentración de  $CO_2$  que tendría la misma cantidad de fuerza radioactiva. Figura tomada y modificada de [3]. . . . . 11
- 2.1 Representación de la interacción de tres componentes. Las flechas representan la interacción A-A, A-B, A-C, B-B, B-C y C-C. La magnitud de estas interacciones no es igual. . . . . 23

2.2 Diagrama de equilibrio para una solución binaria que contiene una brecha de miscibilidad en la que conviven dos fases [4]. El eje  $x$  representa el cambio en la temperatura ( $x = T - T_c$ ), el eje  $y$  la composición –o parámetro de orden– y el eje  $z$  representa la energía libre de Helmholtz, el cual incrementa hacia abajo, para poder mostrar que el punto de equilibrio de la energía es un mínimo. La curva roja muestra una superficie conodal y la curva verde muestra la región de descomposición espinodal. . . . . 26

2.3 Descomposición espinodal en la región cercana al punto crítico. Para una temperatura constante menor a la temperatura crítica  $T < T_c$ , la función de energía muestra dos mínimos al borde de la región de miscibilidad para  $T = \text{constante}$ . Existe inestabilidad en la región donde  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} < 0$ , la solución es estable cuando  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$  y la coexistencia de fases existe cuando  $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ . . . . . 27

2.4 Representación esquemática de una mezcla binaria a nivel microscópico, en donde se muestran las fases “puras” (bulto) y la región de la interfase. El cambio de una fase a otra se modela como continuo, representado por una función escalar (la línea negra) que corresponde al denominado campo de fase o parámetro de orden  $\phi$  de los métodos de interfase difusa. . . . . 30



3.1	La densidad de energía libre $f$ se muestra como una función de $\phi$ para tres valores de la temperatura cerca de la temperatura de fusión [5] . . . . .	38
3.2	La energía de las composiciones interfaciales se encuentran en la línea tangente común. (a) Energía libre molar para dos fases, $\alpha$ y $\beta$ . (b) Una función de interpolación es utilizada para las curvas de energía libre molar. . . . .	40
3.3	La Fig. a) Representa la condición de equilibrio. La energía superficial y la energía de bulto coinciden en el equilibrio y la Fig. b) Representa la condición de no equilibrio. En donde $\hat{\mu}$ tiene valores diferentes de cero y genera un flujo que tiende a llevar a la interfase fuera del equilibrio. . . . .	43
3.4	Diagrama hipotético de fases ternarias [6]. . . . .	47
4.1	Representación de la descomposición de una función en partes convexas y cóncavas. En donde el eje horizontal representa la concentración ( $\phi_i$ ) y el eje vertical el funcional de energía $F(\phi)$ . La función original (imagen izquierda) se puede expresar como la suma de una función convexa (imagen central) y una función cóncava (imagen derecha) . . . . .	56
4.2	Descomposición y la matriz de bloques correspondiente del método del complemento de Schur. a) Dominio particionado. b) Matriz de discretización inducida de bloques de $2 \times 2$ [7]. . . . .	58

4.3 Representación de condiciones de frontera periódicas. Los tres objetos se replican en las celdas. Imagen tomada y modificada [1]. . . . . 66

5.1 Formación de burbujas de  $CO_2$  bajo condiciones normales de temperatura y presión, para una mezcla de  $MEA(10\%w) + H_2O(90\%w) + CO_2$  que previamente estuvo saturada de gas a altas presiones y temperatura. . . . . 68

5.2 Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 1. (a) y (b) muestran la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema. (c),(d),(e) y (f) muestran la evolución de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente). . . . . 72

5.3 Evolución espacial del modelo semi-implícito en 2D. Inicia con una fase homogénea, y para  $t = 400$  la evolución muestra la existencia de una segunda fase. También puede observarse una región interfacial de color marron que corresponde a la suma de los compuestos  $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente. . . . . 74

- 5.4 (a) La condición de equilibrio para  $t = 600$ . (b) Perfiles de composición en la línea amarilla horizontal localizada en la ordenada 95. Los centros de la fase dispersa aparentan poca agua, con una alta concentración de  $CO_2$ . Las aminas se localizan preferentemente en las regiones interfaciales. La segunda gota—de derecha a izquierda—muestra hacia el lado derecho el inicio de una tercer fase rica en amina. Mapas de concentración de los tres componentes. (c)  $CO_2$ , (d) amina y (e) agua. . . . . 75
- 5.5 Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 2. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema y la variación de ésta en cada paso. (c),(d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente). . . . . 77
- 5.6 Representación de la evolución de la composición para el caso 2. Cuando  $\kappa$  es relativamente pequeña respecto de la energía del sistema, se observa una mayor densidad de gotas. Para una evolución  $t \approx 200$  claramente pueden distinguirse tres fases. La primera rica en agua, la segunda rica en  $CO_2$  y la tercera rica en amina. . . . . 79

5.7 Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 3. La Fig. a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema y la variación de esta en cada paso, las Figs. (c),(d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente). . . . . 81

5.8 Representación de la evolución de la composición para el Caso 3. El mayor costo energético para las interfaces implica que coexisten menos gotas, aunque de mayor tamaño, pues la nucleación sólo puede darse para radios de curvatura grandes. . . . . 83

5.9 (a) Equilibrio para  $t = 6000$ . (b) Perfiles de composición sobre la línea amarilla horizontal localizada en la ordenada 150. Los centros de la fase dispersa (primera gota roja de derecha a izquierda) pertenece a una fase con una fracción rica de  $MEA$  y pobre de  $CO_2$  y de  $H_2O$ . (c) Perfiles sobre la línea naranja en la ordenada 138. Se tiene una segunda fase rica en  $CO_2$  (hemisferio verde). La  $MEA$  se localiza preferentemente en la tercera fase (gota roja) y la región interfacial. . . 85

- 5.10 Regiones de composición para los tres componentes en el Caso 3. (a) concentración de  $CO_2$ ; (b) concentración  $MEA$ , y (c) concentración de agua. Es claro que los núcleos globulares contienen fracciones de amina- $CO_2$  superiores a  $\phi_i > 0.85$ , excepto por las gotas dobles. Nótese que dos fases distintas coexisten dispersas en el agua. . . . . 86
- 5.11 Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 4. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema y la variación de ésta en cada paso, las Figs. (c),(d),(e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente). . . . . 88
- 5.12 Representación de la evolución de la composición para el Caso 4. La fase inicial es gris, y la fase acuosa aparece para  $t \geq 400$ . Las fases ricas en  $CO_2$  y  $MEA$  se observan a partir de  $t \geq 750$ . . . . . 91
- 5.13 Variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 5. (a) la energía libre de Helmholtz y (b) la variación de ésta en cada paso. Las Figs. (c),(d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración de  $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente, para las fases rica y pobre. . . . . 93

5.14 Representación de la evolución de la composición para el Caso 5. Fase homogénea para  $t \leq 150$ . La fase continua es esencialmente acuosa y la dispersa contiene toda la amina;  $t \geq 150$ . . . . . 95

5.15 Contornos de composición de la amina (MEA) para el Caso 5. (a) composición para  $t = 900$ . (b) perfiles de composición para  $CO_2$  amina y  $H_2O$  sobre la ordenada 150. (c), (d) y (e) corresponden a los mapas de distribución de  $CO_2$  amina y  $H_2O$ . . . . . 96

5.16 La evolución hacia el equilibrio para el Caso 6 de la energía y la composición global. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz y (b) la variación de ésta. las Figs. (c), (d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente) para las fases pobre –(c) y (e)– y fase rica –(d) y (f). . . . . 98

5.17 Representación de la evolución de la composición para el Caso 6. para  $t \gtrsim 900$  la existencia de tres fases es altamente probable. . . . . 100

5.18 Mapas de los componentes para el Caso 6. (a) composición para  $t = 1000$ . (b) perfiles de composición para  $CO_2$  amina y  $H_2O$  sobre la ordenada 125. (c), (d) y (e) corresponden a los mapas de distribución de  $CO_2$  amina y  $H_2O$ . . . . . 101

5.19	La evolución hacia el equilibrio para el Caso 7 de la energía y las composiciones globales. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz y (b) la variación de ésta. las Figs. (c), (d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$ y $MEA$ respectivamente) para las fases pobre –(c) y (e)– y fase rica –(d) y (f). . . . .	103
5.20	Evolución de las composiciones para el Caso 7. Partiendo de una fase homogénea e uniforme, para $t \leq 500$ el sistema evoluciona claramente a dos fases –una fase acuosa y una fase rica en $CO_2$ y $MEA$ . La energía superficial debe ser significativa. . . . .	105
A.1	Tecnologías de captura de $CO_2$ . Figura tomada y modificada de [36].	123
A.2	La monoetanolamina se produce a través de la reacción del óxido de etileno con amoníaco acuoso. Los productos secundarios son dietanolamina y trietanolamina. . . . .	124

# Índice de tablas

5.1	Parámetros utilizados y su significado físico. . . . .	70
5.2	Valores para los parámetros utilizados en la simulación; Caso 1 . . . .	71
5.3	Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el caso 2 .	76
5.4	Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 3 .	80
5.5	Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 4 .	87
5.6	Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 5 .	92
5.7	Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 6 .	97
5.8	Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 7 .	102





# Nomenclatura

## Constantes físicas

$K_B$  — Constante de Boltzman.

$R$  — Constante universal de los gases

## Letras Griegas

$\alpha, \beta$  — Parámetros de partición cóncavo y convexo.

$\Delta G_{mez}$  — Solución regular.

$\Delta t$  — Tamaño o de paso temporal.

$\delta$  — Derivada variacional.

$\kappa$  — Factor de peso proporcional a la energnterfacial.

$\Lambda_i$  — Fracción volumétrica de los componentes.

$\mu_i^\alpha$  — Potencial químico del *i-ésimo* compuesto en la fase  $\alpha$ .

$\mu_i^\beta$  — Potencial químico del *i-mo* compuesto en la fase  $\beta$ .

- $\mu_k$  — Potencial químico del  $k$ -mo.  
 $\Omega$  — Representa la región espacio ocupada por el sistema.  
 $\phi$  — Parto de orden en la terore campo de fase.

### Operadores

- $\nabla^4$  — Biarmónico.  
 $Sch$  — Complemento de Schur.  
 $H$  — Espacio de Hilbert.  
 $k$  — Modo de Fourier.  
 $\nabla$  — Gradiente.  
 $\nabla^2$  — Laplaciano.  
 $t$  — Número total de pasos de la evolución hacia el equilibrio.  
 $I$  — Operador identidad.  
 $nx$  — Tamaño de elemento espacial de malla.  
 $\Delta t$  — Tamaño de paso para la evolución del sistema.

### Otros símbolos

- $M_\phi$  — Coeficiente de movilidad de Osanger.  
 $CO_2$  — Dióxido de carbono.

- $\mathbf{J}_i$  — Flujo del componente  $i$ .
- $Mha$ — Millones de hectáreas.
- $IPCC$ — Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático.
- $c$  — Parámetro para la descomposición cóncavo-convexa.
- $\mathbf{x}$  — Posición.
- $RCC$ — Respuesta carbono-climática.
- $CCS$ — Técnicas de captura y secuestro de  $CO_2$ .
- $TtC$  — Tera-Tonelada de carbono.

### **Variables termodinámicas**

- $f$  — Densidad de energía libre.
- $U$  — Energía interna extensiva.
- $u$  — Energía interna intensiva.
- $G$  — Energía libre de Gibbs.
- $F$  — Energía libre de Helmholtz molar.
- $H$  — Entalpía del sistema.
- $S$  — Entropía.
- $x_i$  — Fracción molar del  $i$ -mo componente.
- $F$  — Funcional de la energibre de Helmholtz.
- $n_c$  — Número de componentes.

- $l$  — Número de componentes en el sistema.
- $p$  — Número de fases.
- $N$  — Número total de mol en el sistema.
- $N_k$  — Número de mol de los  $k$  componentes del sistema.
- $P$  — Presión.
- $T_c$  — Temperatura crítica.
- $T$  — Temperatura del sistema.
- $V$  — Volumen.

# Resumen

Uno de los grandes problemas que confrontará la humanidad en los próximos años es el exceso de  $CO_2$  en la atmósfera. Es claro hoy en día, que la humanidad tendrá que tomar acciones encaminadas a reducir el  $CO_2$  atmosférico para evitar una transición del clima de magnitudes geológicas.

El avance del cambio climático requiere de la captura de  $CO_2$  mediante tres técnicas con enorme capacidad: reforestación, sustitución de combustibles fósiles, captura y secuestro de carbono (CCS). Además, un enorme esfuerzo habrá de realizarse para limpiar las fuentes primarias de energía.

El objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo de metodologías basadas en experimentos numéricos aplicables a la captura de  $CO_2$ , especialmente de flujos de postcombustión. La captura de  $CO_2$  según el IPCC [8] se define como un proceso que consiste en la separación de  $CO_2$  de un medio, ya sea de fuentes industriales y relacionadas con la energía. Una de las principales técnicas propuestas en años recientes es la captura utilizando soluciones de  $CO_2$ -amina- $H_2O$ , con las cuales es posible capturar grandes cantidades de  $CO_2$ , considerándose de gran potencial

tecnológico.

En este trabajo se desarrolló un código numérico que resuelve la ecuación de Cahn-Morral mediante el método de campo de fase (Phase Field), en donde explícitamente se considera la coexistencia de al menos dos fases con tres componentes en la solución. En este caso, se modeló la coexistencia de fases (cerca al punto crítico) como resultado de un parámetro de orden, tomando explícitamente la interfaz entre fases como una región no uniforme con una transición continua de la composición entre las fases.

El desarrollo numérico que se utilizó usa dos pre-condicionadores: (1) el de gradiente conjugado (método de Eyre) para minimizar la energía termodinámica (sea la energía de Helmholtz, Gibbs o Gran Canónico) mediante una partición cóncava-convexa. Esta técnica numérica minimiza la dependencia del cálculo de minimización de la energía del tamaño de paso de avance. El segundo pre-condicionador es denominado “el Complemento de Schur” para llegar a la convergencia del problema de una manera rápida y eficiente.

Los resultados presentados son un indicativo del éxito del algoritmo que se seleccionó, pues muestran mediante distintas simulaciones numéricas, la convergencia y la minimización de la energía con suficiente robustez y confiabilidad.

# Capítulo 1

## Antecedentes

*“No olvides que cada día de tu vida  
estás influyendo sobre el planeta.”*

—Jane Goodall

Desde mediados del siglo XVIII hasta nuestros días se ha registrado un aumento de la temperatura media de la Tierra de casi 0.9 °C como se puede apreciar en la Fig. 1.1. A dicho fenómeno se le denomina *calentamiento global*, teniendo como principal causal a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero. La más importante contribución a éstos es el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), que representa alrededor del 76 % de las emisiones de gases. El calentamiento global es posiblemente uno de los más serios problemas que enfrentará la humanidad en este siglo, pues la tasa de aumento del dióxido de carbono ( $CO_2$ ) sigue creciendo como se puede observar en la Fig.1.2 y hoy en día, la concentración de carbono en la atmósfera es aproximadamente 410 partes por millón[9], lo que equivale a 50 % más que la



concentración observada en la Tierra en el último millón de años.

A estas tasas de incremento de gases invernadero, la Tierra tendría temperaturas promedio -hacia finales del siglo- de al menos de 2 °C por arriba del nivel deseable.

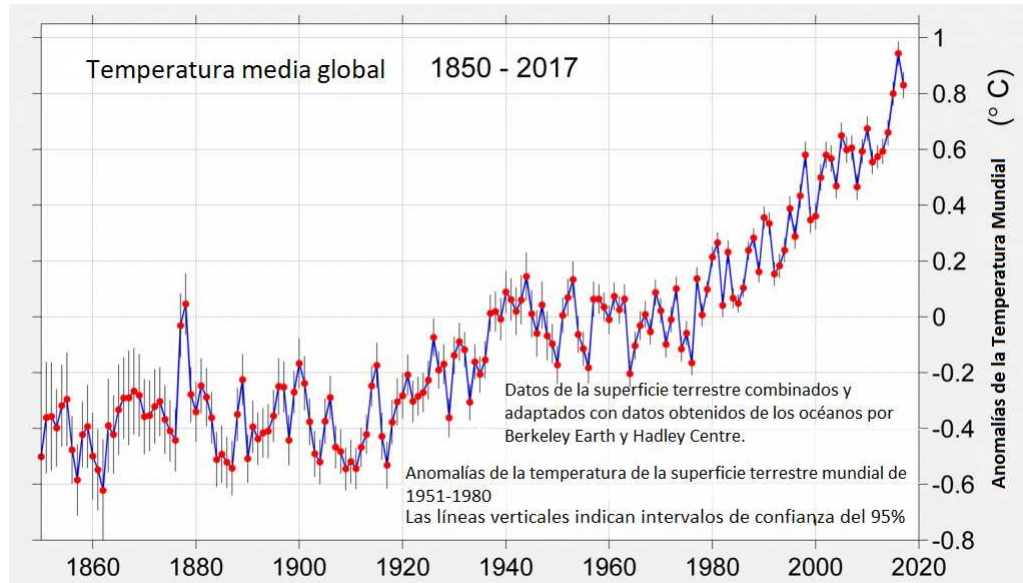


Figura 1.1: Temperatura media global 1850-2017, la temperatura cero, se fijó para el período antes de la era Industrial. Imagen tomada y modificada de [1].

De continuar así, la Tierra entrará en condiciones de clima no vistas en cientos de miles de años. Adicionado a la problemática del exceso de emisiones, también existen otros factores adversos de retroalimentación al calentamiento global: como la incertidumbre en la respuesta del permafrost –una capa de suelo del ártico congelada “permanentemente”– o el de los clatratos de hidrógeno en los océanos. El descongelamiento del primero o la liberación de metano en los segundos generará enormes cantidades de gases invernadero suplementarias, en cantidades superiores a las de origen antropogénico. Una métrica del efecto climático de las emisiones de

$CO_2$  es la respuesta carbono-climática (RCC), definida como la razón del incremento de la temperatura entre la emisión de carbono acumulada, la cual se ha observado que es aproximadamente constante y es de  $1^\circ C$  a  $2.1^\circ C$  por Tt C (Tera-tonelada de carbono emitida:  $10^{12}$ ) [10]. Lo anterior sugiere que evitar el daño del calentamiento global ya no es posible. Lo que ahora procede es palear un excesivo calentamiento, y trabajar en técnicas de captura de  $CO_2$  de la atmósfera, pues la cantidad actual emitida es excesiva, y deberá reducirse en un futuro cercano si deseamos que las próximas generaciones “vivan” en un ecosistema terráqueo con una semblanza a lo que hasta ahora hemos conocido.

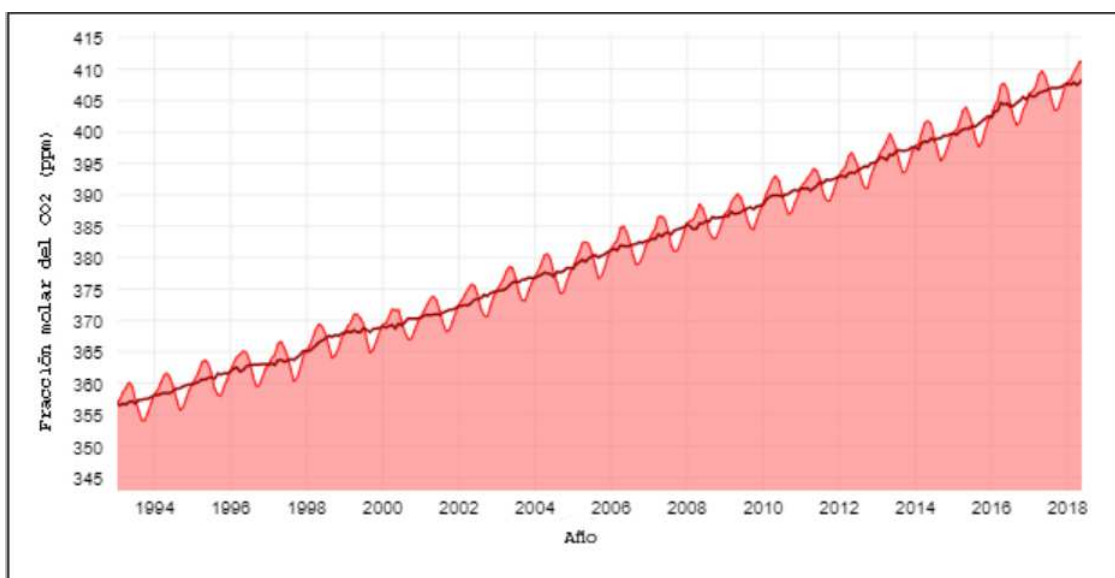


Figura 1.2: Promedio mundial de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en partes por millón (ppm): la cantidad de moléculas de dióxido de carbono por millón de moléculas de aire seco y su tasa de aumento de 1970 a 2018. A lo largo del año, los valores son más altos en el invierno y más bajos en el verano. La línea roja oscura muestra la tendencia anual, calculada como un promedio móvil de 12 meses. Imagen tomada y modificada de [2].

La idea de limitar el calentamiento global a  $2^{\circ}C$  se remonta a 1975 cuando el economista William Nordhaus de la Universidad de Yale, propuso que más de 2 o 3 grados de calentamiento empujaría al planeta fuera del intervalo de temperatura de los últimos cientos de miles de años. Entonces, mantener el calentamiento global por debajo de  $1.5^{\circ}C$ , no es una opción; se considera una necesidad imperativa—establecida por la comunidad científica de geofísicos en el Comité de la ONU: Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático por sus siglas en inglés IPCC—, pues se ha previsto que por encima de este límite existe un 50% de probabilidad de eventos catastróficos irreversibles en el corto plazo.

Para evitar tales condiciones catastróficas, se requiere mantener condiciones en la Tierra —como las hemos conocido— eliminando de la atmósfera un exceso de 730  $TtC$ , ello para finales de este siglo. Este objetivo implica un gran esfuerzo, sin que se tenga una idea precisa de cómo alcanzar la meta. Pero algo sí es predecible: no hacerlo implica claudicar a la vida en la Tierra como la conocemos, y se requiere de todas las técnicas posibles para lograr el objetivo.

Por ello, las acciones requeridas se enfocan en tres grandes sectores de trabajo que todos los países del orbe deben de atender. Por tanto es necesario implementar tecnologías de emisiones negativas (*NETS* por sus siglas en inglés, ver Fig.1.3) además de otras opciones de mitigación como son:(a) procesos de captura de  $CO_2$  naturales como la reforestación y restitución a bosques de amplias regiones tropicales actualmente degradadas, capturando así hasta un 25% de abatimiento requerido;

(b) la sustitución de uso de combustibles fósiles por energías renovables y del uso eficiente de la energía, contribuyendo con una reducción de aproximadamente 33 % de las futuras emisiones, y (c) la captura de  $CO_2$  directamente del aire, mediante técnicas que actualmente se desarrollan y que se vislumbra ahora como económicamente factibles en un futuro cercano. El reto es enorme, de ahí la necesidad de aplicar criterios de sostenibilidad en la mayoría de las actividades humanas, de forma inmediata y amplia, ya que tales impactos en el futuro serán más severos, costosos y ciertamente globales.

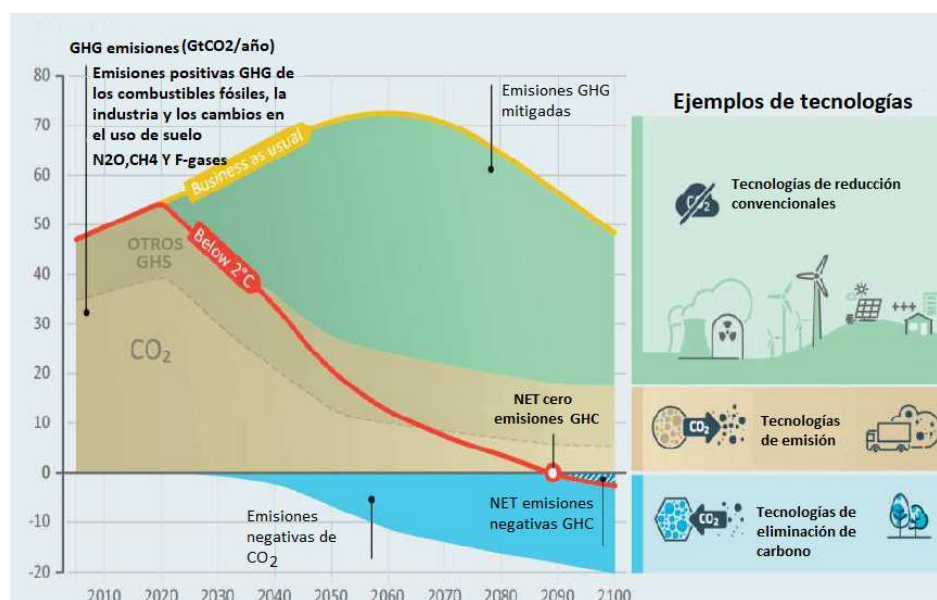


Figura 1.3: Esta figura muestra las reducciones de emisiones de las tecnologías de mitigación convencionales combinadas con la eliminación de dióxido de carbono. El escenario que aquí se muestra es consistente con una probabilidad de al menos 66 % de mantener el calentamiento por debajo de  $2^{\circ}C$  en relación con los niveles preindustriales. Separar las emisiones (positivas) procedentes de la quema de combustibles fósiles, la industria y el uso del suelo (franja café), revela la escala de las emisiones negativas esperadas (franja azul). Para cualquier concentración y tipo de gas de efecto invernadero (e.g. metano, perfluorocarbonos y óxido nitroso)  $CO_2e$  significa la concentración de  $CO_2$  que tendría la misma cantidad de fuerza radioactiva. Figura tomada y modificada de [3].

Para contrarrestar los efectos adversos del cambio climático se han creado diferentes acuerdos a nivel mundial. En noviembre de 2016 entró en vigor el *Acuerdo de París*, en el cual más de 100 naciones se comprometen a mitigar los riesgos y mantener una temperatura media global por debajo de los  $2^{\circ}C$ , relativo a los niveles preindustriales [11]; de hecho se sugiere no sobrepasar los  $1.5^{\circ}C$ , pues de otra manera, existe una alta probabilidad de inducir graves perturbaciones ecológicas, posiblemente irreversibles: e. g., en el acuerdo se ha considerado el deshielo de los casquetes polares, el aumento del nivel del mar, el calentamiento de los océanos, fenómenos meteorológicos extremos, entre muchos otros efectos de suma gravedad que no se han visto en la historia del hombre. La reducción de la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera, es una posible ruta para atenuar tales efectos. Por esa razón, en el acuerdo de París se establece como deseable el desarrollo de técnicas de captura y secuestro de  $CO_2$  (CCS); sin embargo, *nadie sabe como capturar tanto  $CO_2$* . Como una medida del reto a resolver, el área total de bosques y sabanas del mundo a reforestar debe al menos llegar a 24 millones de hectáreas (Mha) de bosque cada año, desde ahora hasta el 2030 [12]. Claramente la reforestación natural es la opción más efectiva, barata y la técnica más fácil de implementar para almacenar carbono. Sin embargo, para que esto suceda es necesario que se pare la deforestación. Hacia finales del 2100 la superficie sugerida de reforestación capturaría aproximadamente  $200Tt$  de  $CO_2$  atmosférico, a una tasa anual por hectárea de  $13.3Tt$  de  $CO_2$ . Tal captura representa apenas la cuarta parte de la meta requerida, arriba planteada.

Y dentro del tercer sector a desarrollar para la reducción de  $CO_2$  atmosférico, recientemente se han propuesto metodologías que podrían tener un enorme beneficio complementario: la captura de  $CO_2$  en terrenos agrícolas agregando suelos con alto contenido de basaltos, que además al capturar el  $CO_2$  liberan una amplia variedad de minerales útiles para el uso agrícola. Estos procesos ofrecen la posibilidad de capturar hasta un 50 % del objetivo del 2100. Una técnica complementaria para la reducción de los gases con efecto invernadero ( $CO_2$ , entre otros), que ha recibido en años recientes mucho impulso científico, consiste en utilizar procesos que permiten separar el  $CO_2$  del aire, y posteriormente secuestrarlo de manera permanente (Apéndice A). En Europa se ha dado mucho énfasis recientemente a la captura de  $CO_2$  de afluentes de procesos de combustión mediante el uso de una solución de aminas en agua; al respecto se ha logrado ya avances significativos, pero el impacto que tales métodos tendrán en el futuro parece limitado. Sin embargo, procesos similares podrían ser aplicables a la captura de  $CO_2$  directamente del aire, para su posterior secuestro en rocas de origen volcánico, todo ello a un costo razonable que permita el desarrollo de este tipo de actividades comerciales.

Así, en este trabajo se analiza la captura de  $CO_2$  gaseoso en una mezcla líquida, a través de la aplicación de modelos teóricos y la obtención de resultados experimentales.

La captura de  $CO_2$  por la solución amina-agua, y su uso óptimo, requiere de datos termodinámicos del sistema [13], que consideren también posibles procesos físicos

asociados a las fases de los componentes; ya que el fenómeno no es simple, entonces es prudente analizar el problema mediante herramientas experimentales, modelado teórico y modelado numérico. Si bien la contribución propuesta en este proyecto es estrictamente de carácter numérico, *el objetivo del proyecto* se centra en el desarrollo de un modelo fenomenológico (modelar el sistema desde un enfoque termodinámico, dejando de lado el proceso químico) del proceso básico de captura de  $CO_2$ , como una de las opciones de mitigación para la estabilización (y posterior reducción) de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero, mediante la técnica de campo de Fase (Phase Field).

Este enfoque garantiza que el desarrollo científico podría ser de largo aliento, sirviendo a propuestas científicas y técnicas por varias décadas; por ello el modelo incorpora una descripción detallada de los fenómenos físico-químicos presentes más relevantes.

Además de la imperiosa necesidad de la preservación del ecosistema terráqueo, los costes para las generaciones futuras podrían ser enormes, aún se desconoce el ritmo con el que evolucionarán las emisiones antropogénicas y naturales de gases invernadero, pero en caso de un aumento súbito –en un intervalo de unas cuantas décadas– se estima que el daño económico causado puede ascender a las decenas de billones ( $\sim 10^{12}$ ) de dólares [14].

## Capítulo 2

# Un modelo para fluidos multicomponentes y multifásicos

Los sistemas en los cuales se encuentra una sustancia (o más de una) dispersa en un fluido son frecuentes en un gran número de aplicaciones tecnológicas e industriales, así como en sistemas biológicos, físicos y químicos, por lo que la comprensión de la dinámica interfacial de sistemas fluidos compuestos por dos o más sustancias tiene gran relevancia tanto práctica como teórica.

Las propiedades de estos sistemas en condiciones estáticas generalmente están bien caracterizadas, pero cuando se tienen condiciones fuera del equilibrio, la dinámica de las interfases ejerce una gran influencia en las propiedades globales del sistema; y es por ello, que tanto el estudio de los fluidos multifásicos, y en particular de la dinámica de las interfases entre los fluidos como la descomposición espinodal (i.e., la evolución de los sistemas de multicomponentes) son de gran relevancia industrial y científica.



El objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo del modelado de la hidrodinámica de un sistema agua-amina- $CO_2$ , coexistiendo en al menos dos fases; para ello, se utilizó *el método de campo de fase* para así, describir las fases presentes así como las regiones entre las diferentes fases. A la región que separa dos fases se denomina *interfase*, que termodinámicamente es de un grosor finito.

El método de campo de fase es un método *termodinámicamente consistente*, por lo que para comenzar a describir el método se requieren de conceptos termodinámicos que se desarrollan a continuación.

## 2.1. La termodinámica de los sistemas multifásicos

La principal caracterización de un sistema multifásico es su energía. La energía total de un sistema está constituida por la presencia de alguna de las diversas formas de energía que existen, como la energía térmica, cinética, potencial, eléctrica, magnética, química, entre otras posibles de poca relevancia para este trabajo.

Las funciones de energía aquí propuestas son medidas de la energía interna de un sistema que determinan los estados de equilibrio termodinámico con el valor mínimo de la función, cuando el sistema está aislado del entorno.

A partir de la relación termodinámica fundamental de la energía interna, es decir

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_k) \quad (2.1)$$

se calcula su diferencial

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial N_1}dN_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k}dN_k \quad (2.2)$$

en donde las derivadas parciales

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -P \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial U}{\partial N_k} = \mu_k \quad (2.5)$$

corresponden a las propiedades intensivas temperatura, presión y potencial químico del componente  $k$ , respectivamente. Entonces, la [Ec. 2.2] se puede reescribir de la siguiente forma,

$$dU = TdS - PdV + \mu_k dN_k. \quad (2.6)$$

### 2.1.1. Energía libre de Gibbs

Los estados que ocurren en una mezcla están determinados por la termodinámica fundamental de la mezcla en un momento dado. Un sistema aislado siempre tenderá hacia un estado de menor energía, lo que podría resultar en una transición de fase o separación de fases.

Para describir la energía de un sistema, muchas veces se hace uso de la *energía libre de Gibbs*, descrito como el trabajo máximo posible que un sistema podría realizar cuando el proceso ocurre a temperatura y presión constantes. En particular, la energía libre de Gibbs simplifica la descripción de los sistemas en los cuales el

proceso es isotérmico ( $dT = 0$ ) e isobárico ( $dP = 0$ ), pero en el que las composiciones son variables termodinámicas de gran relevancia. El potencial de Gibbs se representa de la siguiente manera:

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_k) \quad (2.7)$$

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (2.8)$$

donde  $N_1, N_2, \dots, N_k$  son el número de mol de los  $k$  componentes del sistema termodinámico,  $H$  es la entalpía del sistema,  $T$  es la temperatura y  $S$  es la entropía. Para determinar cómo actuarán estas cantidades a diversas composiciones, se expande esta energía para describir el ambiente creado mediante la mezcla (e. g., las entalpías de solución o el aumento de entropía de la mezcla) entonces la Energía libre de Gibbs de la mezcla está dada por:

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T \Delta S_{mez} \quad (2.9)$$

donde

$$\Delta G_{mez} = \sum_{i=1, r} x_i \Delta G_{mez, i} . \quad (2.10)$$

Ahora,  $\Delta G_{mez, i}$  corresponde al cambio de la energía de Gibbs parcial molar para el  $i$ -ésimo componente en la mezcla, y  $x_i = N_i/N$  es la fracción molar del  $i$ -ésimo componente y  $N$  es el número total de moles del sistema.

Dependiendo del sistema, la energía libre puede adoptar una variedad de formas en el espacio de variables extensivas, desde un mínimo simple -para una sola fase- o varios mínimos que se observan generalmente en el sistema como una mezcla

heterogénea, por ejemplo una fase gaseosa y una fase líquida, donde la primera es rica en el componente 1, mientras que la segunda es rica en el componente 2. La fase gaseosa puede tener una composición diferente a la fase líquida; a altas temperaturas, es la fase gaseosa la que se observa, siendo ésta homogénea.

### 2.1.2. Energía libre de Helmholtz

La energía libre de Helmholtz es un potencial termodinámico que representa un exceso de la energía interna sobre la energía térmica de un sistema que está disponible para realizar trabajo. Se dice que en un sistema cerrado en contacto con un medio ambiente, que fija la temperatura accesible para todos los procesos, ha llegado al equilibrio cuando la energía libre de Helmholtz alcanza su valor mínimo. Para un sistema homogéneo isotrópo, la energía libre de Helmholtz se calcula a partir de los siguientes principios termodinámicos:

$$F = U - TS \quad (2.11)$$

Calculando la rapidez de cambio de la energía libre de Helmholtz se obtiene.

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.12)$$

Sustituyendo  $dU$ , Ec. 2.2, en la Ec.2.12 se tiene:

$$dF = [-SdT - PdV + \mu_k dN_k] \quad (2.13)$$

En este trabajo se estudia la transición de fases en un sistema ternario, en donde se asume que el sistema debe estar a temperatura y presión constantes, así mismo

debe contener un número fijo de mol de cada componente, si hay un cambio de volumen al mezclar, entonces el volumen total será variable. En varias situaciones prácticas se puede considerar al volumen también constante, de esta manera la energía libre de Gibbs y la energía libre de Helmholtz serían igualmente adecuadas para describir el sistema.

Sin embargo, por conveniencia, la energía del sistema de estudio se modelará por medio de la energía libre de Helmholtz, ya que se considera al sistema como incompresible, es decir que las densidades permanecen aproximadamente constantes a lo largo de todo el proceso ( $\rho = cte.$ ). Por lo tanto, el volumen permanece inalterado  $\Delta V = 0$ .

*Adicionalmente se modela el sistema sin reacciones químicas entre los componentes, lo cual es una simplificación del proceso real.*

### 2.1.3. Soluciones regulares

Para sistemas a temperatura y presión constantes, las energías libres dependen fundamentalmente de las propiedades debidas al proceso de mezclado.

Para determinar la expresión adecuada para describir configuraciones mientras sucede la mezcla, es necesario encontrar la entropía de expansión isotérmica para un gas ideal. A partir de la relación termodinámica fundamental para un sistema homogéneo (uniforme):

$$dU = TdS - PdV \tag{2.14}$$

y dada la naturaleza de un gas ideal, la energía interna sólo es función de la temperatura  $T$  y dado que el proceso es isotérmico,  $dU = 0$ , por tanto, se simplifica esta relación de la siguiente forma:

$$dS = \frac{PdV}{T} \quad (2.15)$$

Haciendo uso de la ecuación de estado del gas ideal y la [Ec. 2.15], el incremento de la entropía es:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = N R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad (2.16)$$

donde  $N$  es el número de mol y  $R$  la constante universal de los gases. Se considere que se realiza una mezcla (ideal) de dos gases ideales, el volumen final corresponde a la suma de los dos volúmenes de dos componentes mezclados ( $A, B$ ), –implícitamente se supone que el volumen de exceso o que el cambio de volumen por mezclado es nulo– que al integrar para el componente  $A$ , se obtiene su cambio de entropía.

$$\Delta S_A = N_A R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = N_A R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) = -N_A R \ln(x_A) \quad (2.17)$$

Si ahora se expresa el cambio de entropía en función de las fracciones molares ( $x_i$ ) para describir la [Ec. 2.17], se obtiene:

$$\Delta S_{componente,A} = -x_A R \ln(x_A). \quad (2.18)$$

Usando esta forma, es posible escribir *la entropía molar completa de la mezcla* con componentes  $A$  y  $B$ , como se ve en la ecuación:

$$\Delta s_{mez} = R [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad (2.19)$$

La ecuación anterior se puede simplificar usando la condición  $x_A + x_B = 1$ , con lo que se puede expresar la entropía en términos de una sola variable, quedando como,

$$\Delta s_{mez} = -R[(1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln(x_B)] \quad (2.20)$$

El segundo componente de la energía libre que se tiene que considerar, es la entalpía de mezclado, que para el modelo más simple diferente del ideal requiere de considerar interacciones interpartículas,  $A - A$ ,  $A - B$ , o  $B - B$  que son diferentes, e independientes de la temperatura. Esto significa que todos los enlaces químicos presentes tanto en los componentes puros como en la mezcla requerían cantidades diferentes de energía para romperse y formarse.

En un caso más general, para un sistema trifásico, una representación esquemática de la interacción entre partículas se puede observar en la Fig.2.1.

Esto da como resultado una entalpía de mezcla complementaria, por lo que la energía libre molar de un gas no-ideal será dado por:

$$\Delta G_{mez} = -RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] + \Theta_C x_A x_B \quad (2.21)$$

A la [Ec. 2.21] se le conoce como solución regular, en la cual la entropía de la mezcla es igual a la de una solución ideal con la misma composición sin cambiar el volumen total. Donde  $\Theta_C$  es un parámetro de caracterización de la interacción de los componentes en la solución.

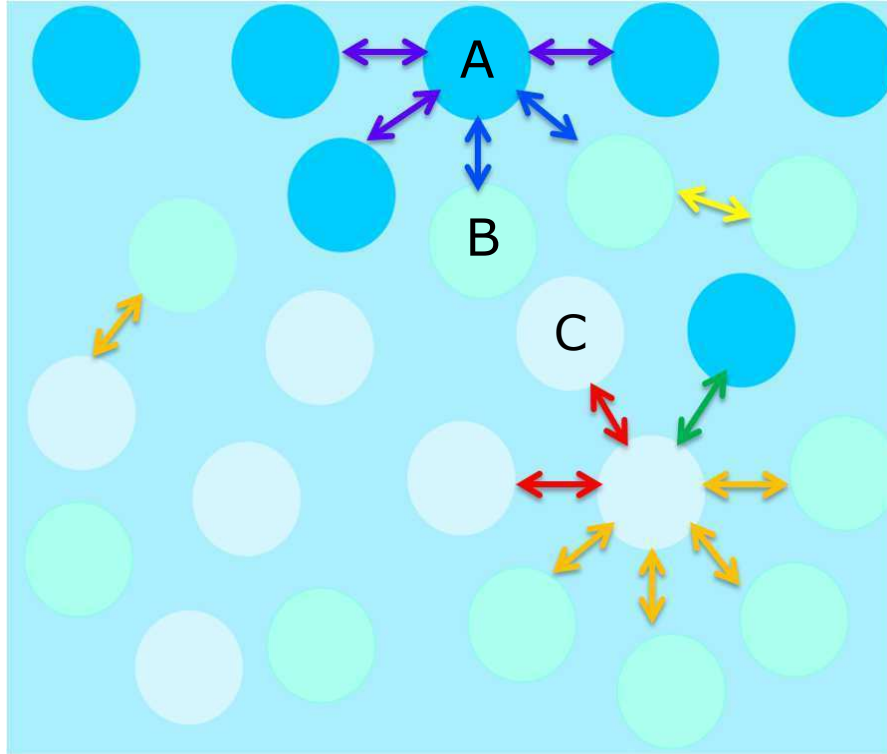


Figura 2.1: Representación de la interacción de tres componentes. Las flechas representan la interacción A-A, A-B, A-C, B-B, B-C y C-C. La magnitud de estas interacciones no es igual.

#### 2.1.4. La regla de fases de Gibbs

La *Regla de Gibbs*, permite conocer el número de grados de libertad (termodinámicos) de un sistema cuando en éste se presentan más de una fase y el sistema contiene más de un elemento químico y representa a cada elemento por su número de mol:  $N_i$ . Los grados de libertad delimitan así cuantas variables termodinámicas independientes se requieren para describir completamente el estado de un sistema.

Para un sistema sin reacciones químicas, la regla de fases de Gibbs establece que:

$$l_f = n_c - p + 2, \quad (2.22)$$



donde  $p$  es el número de fases,  $n_c$  el número de elementos o componentes y  $f_i$  es el número de grados de libertad del sistema.

El número de grados de libertad establece cuantas variables intensivas son necesarias para fijar el estado de equilibrio.

Para un sistema con reacción química, la regla de fases de Gibbs se expresa como:

$$l_f = n_c - r_i - p + 2 = C - p + 2 \quad (2.23)$$

donde  $r_i$  es el número de reacciones independientes,  $p$  representa el número de fases,  $C = n_c - r_i$  representa el número de componentes involucrados en las reacciones y  $l_f$  es el grado de libertad del sistema. Para el sistema de estudio, utilizando la Ec. 2.22,  $n_c$  es el número de componentes independientes -en este caso agua, amina y  $CO_2$ -,  $p$  corresponde al número de fases que se observan, en este caso se analizan fluidos con dos fases: la fase gaseosa y la líquida.

En el caso de interés del presente trabajo, y suponiendo una temperatura y presión constantes, el espacio de parámetros es bidimensional. Sin suponer que la presión es homogénea sobre todo el espacio, (la interfaz puede modificar las presiones entre las fases) entonces  $l_f = 3$ , lo que implica que las dos fracciones molares de la composición del fluido pueden variar, además de la presión.

De tal forma que en este trabajo se simulan situaciones en las que las fracciones de amina y  $CO_2$  -respecto del agua- pueden variar. La coexistencia de fases ocurre cuando los potenciales químicos de los compuestos presentes en las fases son iguales;

tal coexistencia implica la siguiente condición:

$$\mu_i^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \phi^\alpha) = \mu_i^\beta(T, P, x_1^\beta, x_2^\beta, \phi^\beta) \text{ donde } i = 1, 2 \quad (2.24)$$

donde  $\mu_i^\alpha$  es el potencial químico del  $i$ -ésimo compuesto en la fase  $\alpha$ . Esto es, las variables de composición  $x_i$  –variables intensivas– no son independientes entre sí, y pueden tener valores diferentes en ambas fases.

### 2.1.5. Descomposición espinodal: Inestabilidad Termodinámica

La descomposición espinodal es un proceso por el cual una solución termodinámicamente inestable y virtualmente homogénea, puede transformarse dentro del espacio de miscibilidad en una mezcla de dos fases que están cerca de sus composiciones de equilibrio [15] a la temperatura y presión del sistema.

El sistema termodinámico más simple que puede sufrir una descomposición espinodal es aquel cercano a un punto crítico y para  $T \leq T_{cr}$ , existe una miscibilidad asociada.

La curva de coexistencia delimita la región donde los estados de dos fases son localmente estables, –representada en la región delimitada por la línea roja en la Fig.2.2.

Dentro de la brecha de miscibilidad, una solución homogénea puede ser metaestable o inestable–i.e., la región delimitada por la línea verde en la Fig. 2.2.

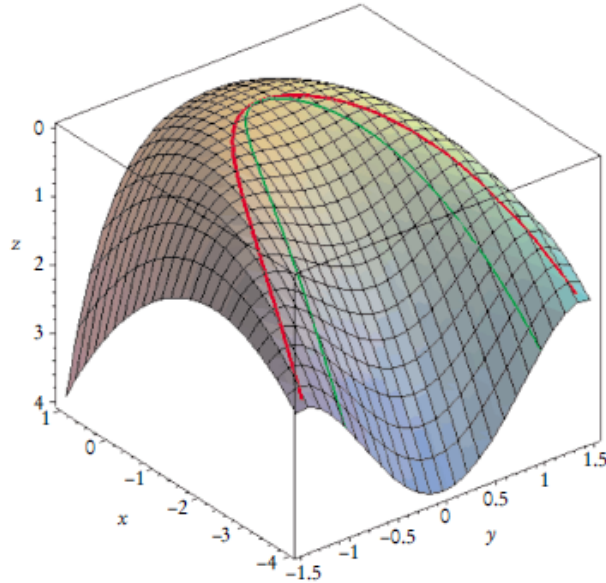


Figura 2.2: Diagrama de equilibrio para una solución binaria que contiene una brecha de miscibilidad en la que conviven dos fases [4]. El eje  $x$  representa el cambio en la temperatura ( $x = T - T_c$ ), el eje  $y$  la composición –o parámetro de orden– y el eje  $z$  representa la energía libre de Helmholtz, el cual incrementa hacia abajo, para poder mostrar que el punto de equilibrio de la energía es un mínimo. La curva roja muestra una superficie conodal y la curva verde muestra la región de descomposición espinodal.

El límite a la metaestabilidad cuando  $T \rightarrow T_c$ , se define por el espinodal químico,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0 \quad (2.25)$$

donde  $f(x)$  es la energía por unidad de volumen de un sistema homogéneo y  $x$  es la concentración o la fracción molar.

La Fig. 2.3 muestra un corte –a  $T$  constante– de la gráfica de la (densidad de) energía libre de Helmholtz de la Fig. 2.2. La energía libre de Helmholtz es mínima para los estados al borde de la línea de miscibilidad que representa la coexistencia de dos fases (región cóncava de la curva de energía). Por lo tanto, el sistema bifási-

co es “estable” respecto a pequeñas fluctuaciones, sin embargo, para un sistema representado por un punto en la región comprendida entre los puntos de inflexión ( $\partial^2 f / \partial x^2 = 0$ ), dentro de la región llamada espinodal, ocurre la descomposición de soluciones homogéneas, aún para fluctuaciones infinitesimales, y se denomina descomposición espinodal –o región convexa. De esta forma, separa dos grandes regiones: la región de fluido homogéneo (cuando  $\partial^2 f / \partial x^2 > 0$ ) y es estable (respecto de pequeñas fluctuaciones) y la región interior (cuando  $\partial^2 f / \partial x^2 < 0$ ), región espinodal inestable ante cualquier fluctuación. En otras palabras, esta segunda región es metaestable y el sistema evoluciona hacia un sistema bifásico con valores de  $x^\pm$ , determinados por los valores mínimos de la función de Helmholtz.

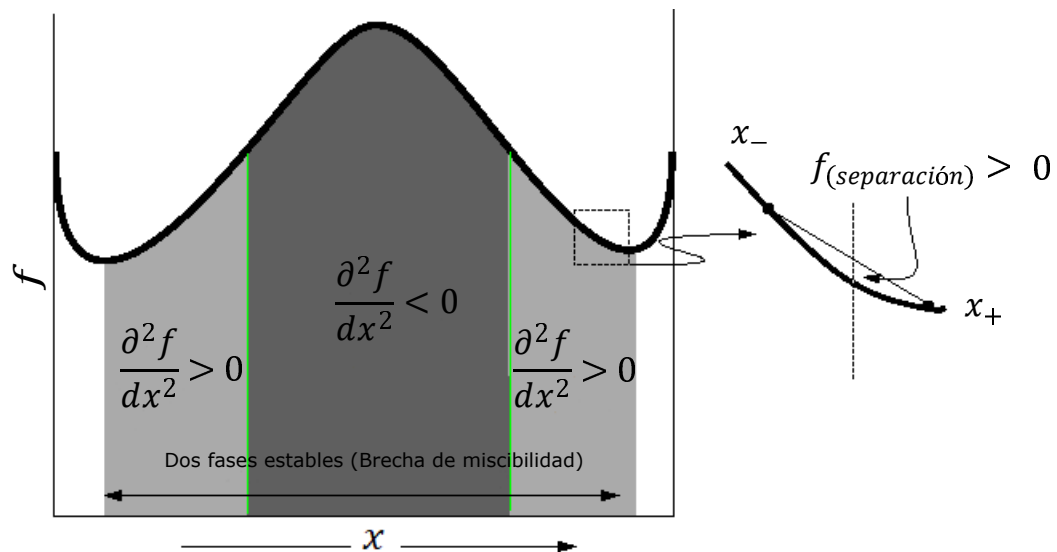


Figura 2.3: Descomposición espinodal en la región cercana al punto crítico. Para una temperatura constante menor a la temperatura crítica  $T < T_c$ , la función de energía muestra dos mínimos al borde de la región de miscibilidad para  $T = \text{constante}$ . Existe inestabilidad en la región donde  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} < 0$ , la solución es estable cuando  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$  y la coexistencia de fases existe cuando  $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ .

Los fluidos dentro de la espinodal se pueden separar, rápida y espontáneamente de una mezcla, mediante mecanismos que son contrarios a la difusión de especies, ello debido a la concavidad del perfil de energía; esto conduce a estructuras –en lamellas microscópicas– de materiales cuyas características son muy diferentes a las del material preparado en bulto, por ello se ha convertido en un mecanismo crucial de varias tecnologías y en la producción de materiales.

## 2.2. Posibles descripciones para la coexistencia de interfase

Con frecuencia, describir la hidrodinámica de dos fluidos no mezclados es perfectamente factible si no se considera una interfase curva o si la energía interfacial es despreciable; sin embargo, en la mayoría de los casos de interés, la existencia de una interfase implica la existencia de *una energía extra interfacial*, a la que frecuentemente se denomina energía interfacial o tensión interfacial, que es indispensable considerar cuando se tienen gotas, burbujas y cualquier interfase modificada por la presencia de surfactantes. En tales casos, la energía interfacial depende no solamente de la composición de los componentes en la interfase sino, también depende de la presencia de esfuerzos dinámicos, como es el caso de este trabajo.

Existen diversas técnicas numéricas con las cuales se han estudiado el flujo de fluidos multifásicos, o cualesquiera de posibles sistemas con una interfase entre dos líquidos. Los dos principales métodos son: el “seguimiento de la interfaz” y el de

“captura de la interfase”.

En los *métodos de seguimiento de la interfaz* (e.g., métodos de elementos de frontera) un conjunto de marcadores lagrangianos o semi-lagrangianos se utiliza para conocer en todo momento la posición de cada elemento de la superficie [16]. En estos métodos, la frontera entre los fluidos se asume que es infinitamente delgada, con la capacidad para deformarse y trasladarse, convirtiéndose en una superficie matemática de espesor cero, en donde las propiedades entre un fluido y otro cambian abruptamente –especialmente la presión–, resultado de la energía interfacial; a este tipo de frontera la denominamos como *interfaz*. Esta descripción es adecuada cuando las condiciones termodinámicas de los fluidos no se modifican y la tensión interfacial es esencialmente constante y homogénea.

Con los *métodos de captura de interfase* (e. g., los métodos de interfase difusa o de campo de fase, entre otros), la región de transición de una fase a la otra se modela con funciones suaves y continuas; es factible suponer que la composición entre las fases varía continuamente y puede describirse por una función que se denomina *campo de fase o parámetro de orden*, y que describe a cantidades físicas como la concentración o la densidad de los constituyentes de las fases [17]. En estos métodos, *la frontera es delgada, de un espesor pequeño pero finito*, que es resultado del balance de las fuerzas moleculares (de origen termodinámico) en esa región, siendo consistentes con las teorías de fuerzas microscópicas para sistemas multifásicos; a esta región entre las dos fases, se le conoce como *interfase*. En la Fig. 2.4 se muestra una representación

esquemática de una interfase y de la forma que tiene la función escalar campo de fase  $\phi$ , esto es, en la interfase las propiedades como energía o composición varían de forma continua, introduciendo efectos –como la tensión superficial– que no se presentan con líquidos simples.

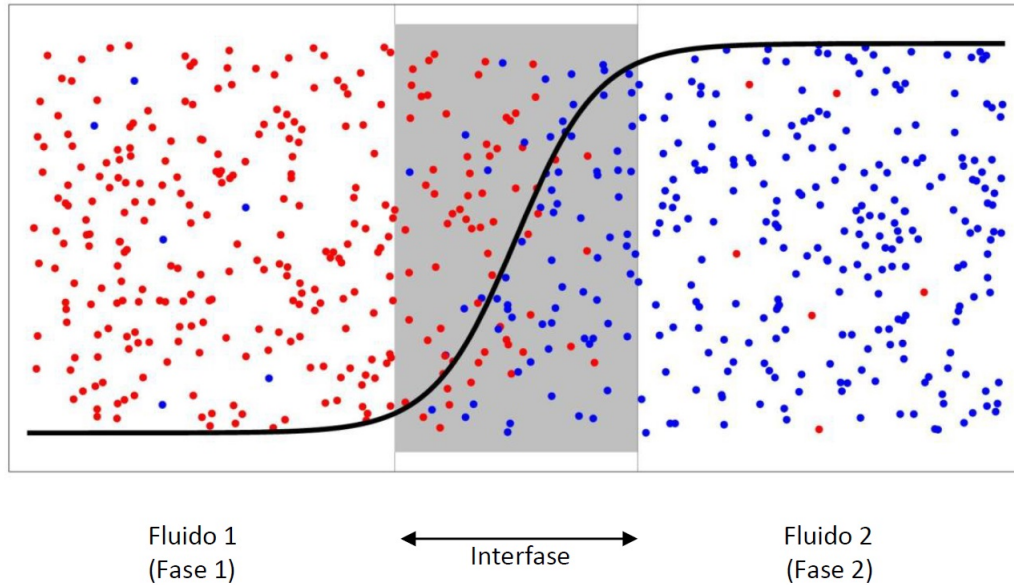


Figura 2.4: Representación esquemática de una mezcla binaria a nivel microscópico, en donde se muestran las fases “puras” (bulto) y la región de la interfase. El cambio de una fase a otra se modela como continuo, representado por una función escalar (la línea negra) que corresponde al denominado campo de fase o parámetro de orden  $\phi$  de los métodos de interfase difusa.

El nuevo balance de energía modifica las ecuaciones gobernantes y así las ecuaciones de movimiento requieren considerar un tensor de esfuerzos modificado, presente sólo en dicha región y resultado de la tensión interfacial, es decir, estos esfuerzos adicionales son el resultado de fuerzas cuyo origen son estrictamente intermoleculares, y no tienen propiamente un origen macroscópico. Es así como dichos métodos per-

miten modelar, de forma natural, cambios topológicos –rompimiento y coalescencia de gotas, burbujas, etc.– congruentes con la termodinámica de sistemas bifásicos aún bajo condiciones dinámicas–como las que se observan bajo flujo.

Los fundamentos de los modelos de interfase difusa se remontan a van der Waals [4] en 1893 y Korteweg [18] en 1901. A partir de 1930, la coexistencia de fase se estudió a partir de modelos del tipo de Landau-Tisza, donde la energía libre de Gibbs–que describe la interfase– tiene dos mínimos de igual valor –estables termodinámicamente para dos regiones (de valores distintos) en el espacio de variables extensivas [19]. Para modelar fenómenos de transición de fase de segundo orden en flujos binarios –i.e., un fluido homogéneo supercrítico–, el trabajo de Cahn y Hilliard [20] en 1958, introduce un flujo (un campo de velocidad en el fluido) capaz de modificar la condición de equilibrio de un fluido estable e induce una descomposición espinodal –comparable a la que existe en el modelo de Landau-Tisza–, proporcionando con ello una nueva ecuación capaz de *modelar la evolución de la composición del fluido bifásico, aunque ahora en condiciones fuera de equilibrio.*

La descripción en sistemas bifásicos en condiciones un poco más generales también se realiza por medio de la ecuación de Cahn-Hilliard, y para el caso de sistemas multifásicos se utiliza la ecuación de Cahn-Morrall [21] (desarrollada en 1971 y es considerada una ecuación del tipo Cahn-Hilliard modificada), que son particularmente útiles para simular la separación de fases en esos tipos de sistemas.

La ecuación de Cahn Morrall se ha utilizado en la literatura para modelar la des-



composición espinodal en sistemas multicomponentes, habiéndose estudiado con ella la nucleación y el crecimiento de cristales, la separación de fases o el engrosamiento en sistemas de varios componentes.

En la literatura se han reportado ya varios modelos similares para considerar fluidos binarios y ternarios tales como los de Jacqmin [22] en 1999 y en el 2000 [23], Yang et al. [24] en 2006, Khatavkar, Anderson y Meijer [25] en (2006), Ding y Speltz [26] en 2007, Yue, Zhou y Feng [27] en 2010, Cogswell y Carter [6] en 2011, Magaletti *et al* [28] en 2013 y más recientemente Tavakoli [29] en 2017. Sin embargo, muchos de estos modelos se usan predominantemente por su conveniencia numérica, pues cuando se aplican a situaciones donde las escalas de longitud son comparables al ancho de la interfase difusa o cuando la difusión de Cahn-Hilliard es un efecto físico importante, entonces el modelo particular y la comprensión de la región interfacial ha resultado sólo en una comprensión parcial [27].

En contraste, en el caso de estudio, es de suma importancia evaluar las propiedades de la interfase con una alta precisión, para posteriormente comparar las predicciones numéricas con las observaciones termodinámicas experimentales; por ejemplo, un trabajo importante al respecto son los resultados de Gugenberger [30] en 2008, pues permiten el análisis de los efectos de transporte másico de  $CO_2$  desde y hacia la interfase –y hacia los líquidos: las fases– con escalas de longitud y de tiempos muy dispares para cada región modelada, y en donde es posible considerar también la cinética de las reacciones químicas que ocurren en el sistema agua-amina- $CO_2$ .

# Capítulo 3

## Evolución de sistemas multifásicos

### 3.1. El método de campo de fase

El campo de fase ha emergido como un método importante para modelar la evolución de la microestructura debido a su capacidad para simular geometrías complejas a la vez que incorporan consideraciones termodinámicas y datos cinéticos.

Este método modela interfases caracterizadas por un espesor finito y que se caracterizan por una rápida pero suave transición en la densidad, viscosidad y otras propiedades físicas; se supone que el estado termodinámico del sistema se puede describir en cualquier instante mediante un campo (escalar, vectorial o tensorial) denominado *campo de fase* o *parámetro de orden*  $\phi$ , que es una función del vector de posición y del tiempo. Uno de los puntos salientes de esta descripción es que el parámetro de orden tiene un significado físico y diversos fenómenos se pueden explicar mediante una modificación conveniente de la energía libre, por otra parte, las transiciones morfológicas y topológicas complejas del flujo tales como la fusión de

una fase sólida o la interfase de una gota –o burbuja– deformada se pueden capturar naturalmente sujeta a la conservación de masa y la disipación de energías cinéticas o elásticas.

El campo de fase o parámetro de orden ( $\phi$ ) muchas veces es utilizado para indicar las fases existentes en el sistema, i.e. que regiones del sistema es gaseoso ( $\phi = 1$ ) y cuales son líquidas ( $\phi = 0$ ).

En este trabajo, el parámetro de orden es un campo escalar relacionado directamente con las concentraciones de cada fase, en donde ( $\phi$ ) y ( $x$ ) varían suavemente de una fase a otra, permitiendo modelar de forma suave (continua) las interfaces.

El mejor método para este tipo de modelo es la ecuación de Cahn-Hilliard convectiva, usada para modelar la separación de fases en una mezcla bifásica de fluidos inmiscibles.

La ecuación de Cahn-Hilliard describe la evolución del parámetro de orden por medio de la minimización de la energía libre consistente con la conservación de masa; dando como resultado que las capas de la interfase sean muy estables y que no se deterioren dinámicamente. Los métodos de campo de fase están relacionados con la evolución del sistema para llegar al equilibrio termodinámico. Morral y Cahn [21] formularon por primera vez un sistema generalizado de Cahn-Hilliard para representar fases múltiples.

## 3.2. La ecuación de Cahn-Hilliard

Como punto de partida para el estudio de sistemas multifásicos, se suponen dos condiciones: La primera, establece que la energía libre de Helmholtz de la mezcla estará dada por una función de energía del tipo Ginzburg-Landau, para así conocer el comportamiento que ocurre en las cercanías del punto de descomposición espinodal. La función de Ginzburg-Landau describe la energía libre en sistemas bifásicos y multifásicos alrededor de un punto crítico para sistemas fuera del equilibrio. El funcional de Ginzburg-Landau que se utiliza está conformado por dos términos principalmente, uno que corresponde a la denominada *energía de bulto* y otro que corresponde a la *energía superficial*. Estos conceptos se definen a continuación.

La *energía superficial* es un fenómeno físico causado por interacciones intermoleculares en una interfase, cuantifica la interrupción de los enlaces intermoleculares que se producen cuando se crea una superficie. Se localiza en la región de separación entre dos fases, en donde existe la denominada *tensión superficial*, la cual es una fuerza que tiende a minimizar lo más posible el área superficial.

En el caso de una mezcla de una fase gaseosa y una fase líquida en equilibrio (es decir, en estado de saturación), las fuerzas intermoleculares son más fuertes en la fase líquida que en la fase gaseosa.

En el seno de la fase líquida (en el bulto), las moléculas que rodean a una molécula ejercen directamente una fuerza atractiva sobre ella, y puesto que las fuerzas atrac-

tivas se ejercen de todos lados, el efecto resultante de las fuerzas intermoleculares sobre esa molécula en el bulto es cero.

Una molécula de la misma fase sobre la interfaz se encuentra en condiciones diferentes, las moléculas que la atraen se encuentran a los lados y por debajo de ella en el bulto, y por el otro lado se encuentra la fase gaseosa, cuyas moléculas ejercen fuerzas atractivas con menor magnitud, lo cual genera un desbalance en la fuerza neta que se ejercen sobre las moléculas sobre la superficie, las cuales sienten una fuerza neta hacia la fase líquida, la cual es normal a la superficie, y como esta fuerza se ejercen sobre todas las moléculas sobre la superficie del líquido, la capa de la superficie ejerce una presión interna sobre el bulto del líquido. Sin embargo, no sólo la capa superficial del líquido es la que tiene un desbalance de fuerzas, sino que las capas siguientes aún tienen un desbalance, aunque de menor intensidad, y así se siguen teniendo varias capas hasta que las moléculas tienen una fuerza neta nula.

La región superficial en la cual las moléculas tienen una fuerza neta diferente de cero es llamada la capa superficial. Una molécula sobre la superficie es atraída por el bulto de la fase, por lo que para que una molécula se pueda retirar de la superficie se requiere de cierta cantidad de trabajo. Las moléculas que se encuentran en la capa superficial tienen más energía que las que se encuentran en el bulto, y este exceso de energía es denominada tensión superficial ( $\sigma$ ).

El espesor de la capa superficial es muy delgada, un espesor de varias monocapas de moléculas, este espesor puede ser visto de varias formas, ya que se puede apro-

ximar la tensión superficial en él como contenida en una superficie matemática de espesor cero, o en una región muy delgada [31].

En un sistema de fluido isotérmico en equilibrio, la tensión superficial de una interfase es igual a la integral de la densidad de energía libre a través de la interfase. El perfil de la interfase de equilibrio es el perfil que minimiza  $F[x, \phi]$  y, por lo tanto, se puede encontrar a partir de la energía libre a través de el cálculo de variaciones. La interfase plana en la dirección normal a la interfase, es decir unidireccionalmente, da el caso más simple y la forma de calcular la tensión superficial para este caso es:

$$\sigma = \text{mín } F[\{x\}, \{\phi\}] - \sum_i \mu_{i^e} N_i \quad (3.1)$$

en donde el primer termino es el mínimo de  $F$  encontrado por la ecuación de Euler-Lagrange y  $\sum_i \mu_{i^e} N_i$  es la energía libre homogénea.  $\mu_{i^e}$  es el potencial químico del componente  $i$  en el equilibrio y se encuentra al calcular el plano tangente a las superficies de la energía libre.

La *energía de bulto* está relacionada con las energías de interacción entre pares de partículas de los componentes del sistema, que por ejemplo, para un sistema binario de componentes  $A$  y  $B$ , las energías serían  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  y  $E_{AB}$ , en donde  $E_{AB}$  es una interacción de energía desfavorable, no es mínima. Esta energía de bulto es la forma en que se modela la coexistencia de fases, que para el caso de sistema que se encuentran por debajo de la temperatura crítica, esta energía de bulto es representada por medio de una función convexa, con dos pozos a los costados que

representan a la energía del sistema para cada una de las fases (puras) en estados de equilibrio local y en la región de la interfase se tiene un exceso en el valor de la energía.

De esta manera la energía total  $F[\{x\}, \{\phi\}]$ , para estados fuera de equilibrio, se puede modelar como función de  $\phi$  y  $x$  [32], de la siguiente manera,

$$F[x, \phi] = \int_{\Omega} \left[ f(\phi, x, T) + \frac{1}{2} \kappa_x \|\nabla x\|^2 + \frac{1}{2} \kappa_{\phi} \|\nabla \phi\|^2 \right] d\mathbf{x} \quad (3.2)$$

donde el término  $f(\phi, x, T)$  es la densidad de energía libre para los estados del sistema en las regiones homogéneas, asociadas con un elemento a la misma temperatura y concentración  $x$  i. e., se refiere a la energía de Helmholtz de bulto. Descrita por un potencial de doble pozo en  $\phi$ , representado en la Fig. 3.1, en donde  $T > T_M$  y  $T < T_M$  son regiones metaestables y en  $T = T_M$  hay coexistencia de fases;  $\kappa_x$  y  $\kappa_{\phi}$  representan la energía de composición y gradiente de fase, respectivamente.

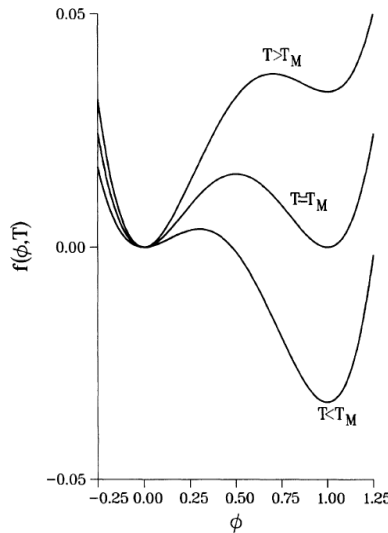


Figura 3.1: La densidad de energía libre  $f$  se muestra como una función de  $\phi$  para tres valores de la temperatura cerca de la temperatura de fusión [5]

El término  $\frac{1}{2}\kappa_\phi \|\nabla\phi\|^2$  es la energía superficial asociada a la interfase, donde  $\kappa$  es el coeficiente proporcional a la energía interfacial y que determinará el espesor de la interfase (difusa) entre fases en condiciones de equilibrio, además representa *la energía interna posicional en la interfase*, que depende del cuadrado del gradiente del parámetro de orden. El término  $\frac{1}{2}\kappa_x \|\nabla\phi\|^2$  es la energía superficial asociada a la composición. Los gradientes de fase y composición se superponen en el equilibrio para formar una interfase.

Cada fase en una interfase tiene la misma composición. En el equilibrio, la energía libre de estos puntos interfaciales es entonces un promedio ponderado de las partes discontinuas de las curvas de energía libre en la Fig.3.2(a).

La línea punteada en la Fig.3.2(a) indica un potencial cuando se agrega una barrera en  $\phi$  y corresponde a la trayectoria de puntos que se encuentra en la superficie de energía libre en la Fig.3.2(b).

Cuando el sistema no está en equilibrio, las composiciones interfaciales pueden estar en cualquier lugar de la superficie de la Fig.3.2(a);  $\Delta f$  denota la energía en un punto interfacial en relación con una mezcla compuesta de  $\alpha$  y  $\beta$  en el equilibrio. La región sombreada en gris representa la contribución de energía interfacial de las composiciones intermedias en la interfase. La contribución del área sombreada aumenta para interfaces más amplias porque se debe introducir más material con energía por encima de la tangente en común.



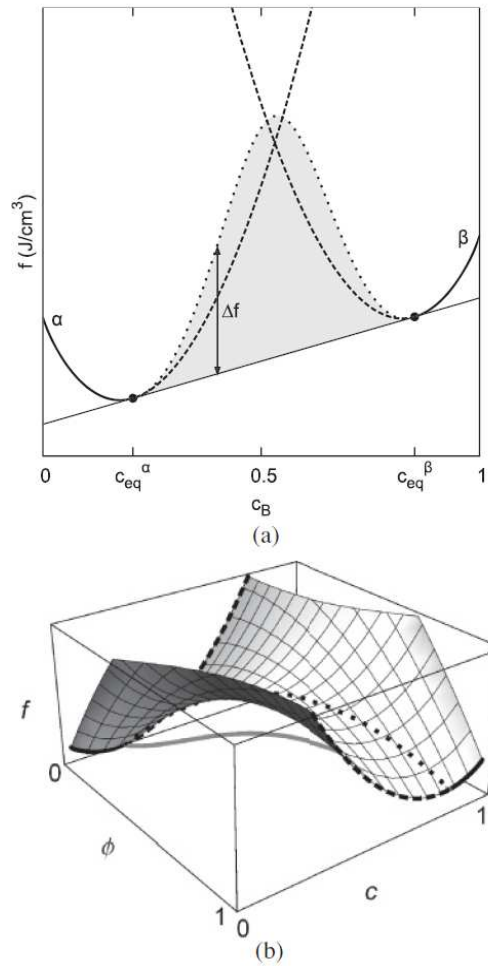


Figura 3.2: La energía de las composiciones interfaciales se encuentran en la línea tangente común. (a) Energía libre molar para dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$ . (b) Una función de interpolación es utilizada para las curvas de energía libre molar.

El dominio de interés (volumen) sobre el cual se realiza el cálculo de la energía debe ser representativo de las dos fases y debe ser lo suficientemente grande para contener al menos una región de grosor finito sobre la cual las propiedades termodinámicas varían suavemente, desde una fase hasta la otra. Así, en la ecuación anterior,  $\Omega$  representa la región del espacio ocupada por el sistema, que es un sub-

conjunto limitado de  $\mathbb{R}^d (d = 1, 2, 3)$ ; el campo de fase o parámetro de orden  $\phi$ , está asociado a una propiedad física, ya sea la densidad o la concentración de las fases presentes en el sistema.

El funcional de la energía libre  $F$  es una generalización de no equilibrio de la energía libre de Helmholtz, que incluye contribuciones de la concentración y de los gradientes de fase. Para describir evolución cinética en un sistema fuera del equilibrio, es necesario definir un potencial que se aproxime al potencial químico en equilibrio. Dado que  $F$  es un funcional, termodinámicamente hablando, el sistema llega a la condición de equilibrio global cuando la energía libre del sistema alcanza su valor mínimo, condición que se consigue extremizando la Ec. 3.2. La manera de extremizar ecuaciones que tienen la siguiente forma,

$$F[x] = \int_{\Omega} L(x, \nabla x) d\mathbf{x} \quad (3.3)$$

y se consigue por medio de la ecuación de Euler-Lagrange (derivada variacional) e igualando a cero, esto es :

$$\frac{\delta F(\phi)}{\delta x(\mathbf{x})} = \frac{\partial L(x)}{\partial x} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial L(x)}{\partial \nabla x} \right) = 0 \quad (3.4)$$

en donde  $L$  es el integrando de la ecuación 3.3. La derivada variacional de la energía libre de Helmholtz, la Ec. 3.2 define un potencial químico no homogéneo (o variacional, en la teoría del método de campo de fase, que se vuelve uniforme en el

equilibrio:

$$\begin{aligned}\hat{\mu} &= \left[ \frac{\delta F}{\delta x_i(\mathbf{x})} \right]_{T,V} \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial L}{\partial \nabla x} \right) \right] \left[ f_o(x(\mathbf{x})) + \frac{1}{2} \kappa_x \nabla x \cdot \nabla x \right]\end{aligned}\quad (3.5)$$

esto es:

$$\hat{\mu} = f'(x(\mathbf{x})) - \kappa_x \nabla^2 x(\mathbf{x}) \quad (3.6)$$

donde  $f'(\phi(\mathbf{x}))$  es la derivada de la energía de bulto,  $\hat{\mu}$  definido en la Ec. 3.6 es conocido como la fuerza motriz para la difusión o el potencial químico no homogéneo e indica que este difiere de su definición estándar de potencial químico como sigue:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_i \neq j} = \left[ \frac{\partial (\text{mín } F)}{\partial x_i} \right] \quad (3.7)$$

El potencial químico no homogéneo se define fuera del equilibrio y se acerca al potencial químico termodinámico a medida que se acerca al equilibrio. En el equilibrio  $F$  es minimizada,  $\hat{\mu}$  ya no es una función de la posición, y  $\hat{\mu} = \mu$ , ver Fig.3.3.

El potencial químico termodinámico por especie,  $\mu_{th,k}$ , está definido como  $\mu_{th,k} = \partial U / \partial N_k = \partial u / \partial x_k$ , en donde  $U$  es la energía interna extensiva del sistema,  $u$  es la energía interna intensiva,  $N_k$  es el número de moles del componente  $k$  en el sistema y  $x_k = N_k / N$  es la fracción molar del componente  $k$  y  $N$  es el número total de moles del sistema. En una mezcla homogénea en condiciones de equilibrio termodinámico, el valor numérico del potencial químico termodinámico para cada uno de

los componentes es el mismo. Si ocurriera un cambio en la distribución del número de partículas de un componente (de su fracción molar local), se genera un flujo de masa, que corresponde al cambio de la energía libre (para  $T$  y  $P$  constantes) debido a un cambio del número de partículas presentes, equivalente al *potencial químico* de los componentes. En termodinámica, el potencial químico de una especie es la energía que se puede absorber o liberar durante una reacción química o transición de fase debido a un cambio en el número de partículas de la especie dada. Si bien éste es una propiedad intensiva de los sistemas de equilibrio, en la interfaz se considera una propiedad local del sistema que depende de la posición  $\mathbf{x}$ .

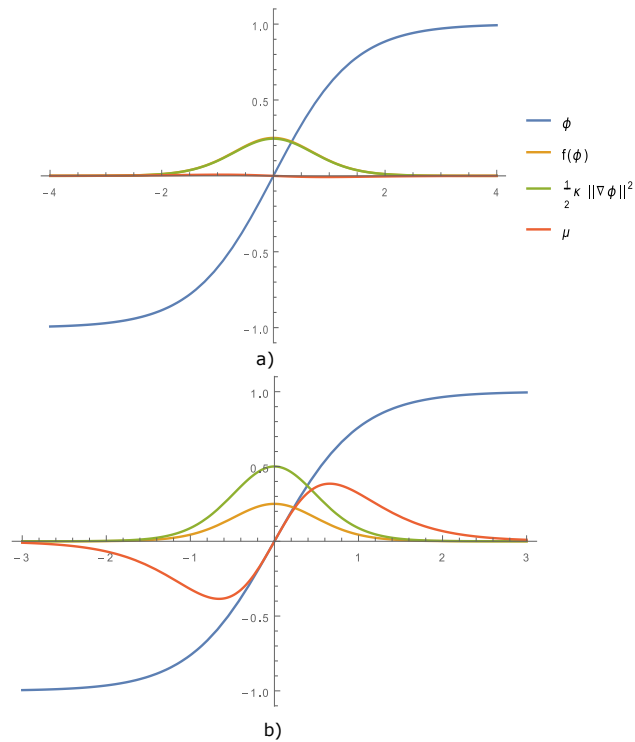


Figura 3.3: La Fig. a) Representa la condición de equilibrio. La energía superficial y la energía de bulto coinciden en el equilibrio y la Fig. b) Representa la condición de no equilibrio. En donde  $\hat{\mu}$  tiene valores diferentes de cero y genera un flujo que tiende a llevar a la interfase fuera del equilibrio.

Al llegar al equilibrio global, se encontrará el espesor de la interfase, es decir resolviendo  $\widehat{\mu}(\phi) = 0$ , (en condición de equilibrio  $\widehat{\mu}(\phi) = 0$ ) que indica que no hay flujo de partículas, en la dirección normal a la interfase.

A partir de la idea del potencial químico no homogéneo Ec. 3.5 y una serie de pasos, llevarán a la derivación de la ecuación de Cahn-Hilliard.

Para derivar ecuaciones de evolución de componentes para un sistema caracterizado por un funcional de energía libre es necesario empezar con la forma generalizada de la primera ley de Fick, la cual establece que el flujo de partículas en un sistema es proporcional al gradiente del potencial químico,

$$\mathbf{J}_i = -M\nabla\widehat{\mu}_i \quad (3.8)$$

donde  $\mathbf{J}_i$  es el flujo del componente  $i$ . Adicionalmente, no se puede crear, cambiar o destruir partículas, lo que significa que este flujo debe obedecer a una ecuación de continuidad o de conservación.

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \quad (3.9)$$

sustituyendo la Ec. 3.8 en la Ec. 3.9, se obtiene.

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M_\phi\nabla^2\widehat{\mu}_i \quad (3.10)$$

Donde la Ec. 3.10 es la ecuación de Cahn-Hilliard,  $\widehat{\mu}_i$  es el potencial químico no homogéneo con dimensiones  $[Energía/volumen] = [ML^{-1}T^{-2}]$ ,  $M_\phi$  es el coeficiente

de movilidad de Osanger que juega el papel de un coeficiente de difusión [33], con dimensiones  $M_\phi = [L^3/MT^{-3}]$ .

Por otro lado, la ecuación de Cahn-Hilliard que explica la difusión y convección del campo de fase es:

$$\frac{\delta\phi}{\delta t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\phi = \nabla \cdot [M_\phi \nabla \widehat{\mu}_\phi] \quad (3.11)$$

Los tipos de condiciones de frontera que se pueden imponer a la ecuación de Cahn-Hilliard Ec. 3.11 es la condición de Neumann o condición de frontera de segundo tipo, en la cual , esto es:

$$\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{n}} = \mathbf{n} \cdot \nabla\phi = 0 \quad (3.12)$$

donde  $\mathbf{n}$  es el vector normal a la frontera. Por otro lado, el gradiente del potencial químico en la dirección normal a la frontera –también tiene que ser nulo para que el campo de fase no fluya por las paredes que se modelan como impermeables, esto es:

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \widehat{\mu}_i(\phi) = 0 \quad (3.13)$$

Al considerar que la movilidad es constante en la Ec. 3.11 obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\phi}{\delta t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\phi &= M_\phi \nabla^2 \widehat{\mu}_\phi \\ &= M_\phi [f'(\phi(\mathbf{x})) - \kappa \nabla^2 \phi(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (3.14)$$

A la Ec. 3.14 se le conoce como la ecuación de Cahn-Hilliard convectiva, la cual describe la cinética de la separación de fases en una mezcla. Es una ecuación diferencial parcial parabólica de cuarto orden no lineal. El principal inconveniente

para resolver esta ecuación es que para modelar fielmente los fenómenos físicos relevantes, las capas de la interfase tienen que ser extremadamente delgadas; como consecuencia, el campo de fase tiene gradientes grandes que deben de resolverse computacionalmente. Esta no es una tarea fácil ya que se requiere alta resolución y adicionalmente, la ecuación de Cahn-Hilliard y la fuerza superficial tiene derivadas de alto orden.

El tratamiento completamente implícito de estos términos produce esquemas costosos y las discretizaciones explícitas conducen rápidamente a la inestabilidad numérica o imponen limitaciones imprácticas de paso del tiempo.

### **3.3. La ecuación de Cahn-Morral para sistemas multifásicos y multicomponentes**

En comparación con los sistemas binarios, los sistemas multifase y de múltiples componentes tienen grados adicionales de libertad que introducen una complejidad inherente. Los sistemas multifásicos tienen la capacidad de formar uniones triples de fase, fases transitorias y fases metaestables en los límites de grano o uniones triples. Además, en sistemas multicomponentes, es posible la adsorción de componentes a interfaces o uniones triples.

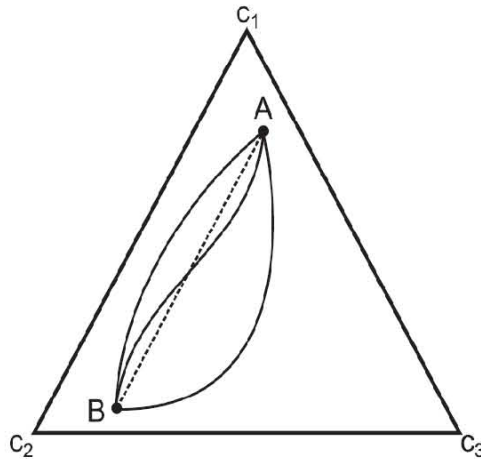


Figura 3.4: Diagrama hipotético de fases ternarias [6].

La Fig.3.4 ilustra un diagrama de fases ternarias hipotético. A y B denotan la composición global de dos fases en equilibrio, y una interfaz difusa entre A y B corresponde a una curva que conecta los puntos. En el equilibrio solo puede haber una curva. En los sistemas binarios, el perfil interfacial está restringido para que se encuentre en la línea punteada, que representa una combinación lineal de los componentes. Sin embargo, en un sistema ternario, el componente adicional permite rutas complejas que dependen de las energías libres de las fases, la presencia de fases metaestables y la ruta que minimiza la energía a través del espacio de composición [6].

Así, para modelar la separación de fases en un sistema con multicomponentes, se requiere de una versión generalizada de la ecuación de Cahn-Hilliard, Ec. 3.14 en la función de energía, a esta nueva ecuación se le conoce como la función de energía



de **Cahn-Morral**, la cual tiene la forma:

$$F[x, \phi] = \int_{\Omega} f(x(\mathbf{x}), \phi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} + \sum_{i=1}^l \int_{\Omega} \frac{1}{2} \kappa_x \|\nabla x_i\|^2 d\mathbf{x} + \sum_{i=1}^l \int_{\Omega} \frac{1}{2} \kappa_{\phi} \|\nabla \phi_i\|^2 d\mathbf{x} \quad (3.15)$$

donde  $l \geq 2$ , en este caso  $l = 3$ , y denota el número de componentes en el sistema,  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_l)$  es un vector algebraico que indica las fracciones molares de cada componente y  $f(x(\mathbf{x}), \phi(\mathbf{x}))$  denota la densidad de energía de bulto en un sistema homogéneo con concentración  $x = x(\mathbf{x})$ .

Además, un sistema con  $l$  componentes tiene  $l - 1$  fracciones molares independientes que obedecen a la siguiente restricción,

$$\sum_{i=1}^l x_i = 1 \quad (3.16)$$

La relación fundamental para el funcional  $F$  de la energía libre ternaria a temperatura y presión constante puede ser escrita como

$$\bar{F} = \frac{F}{n} = -P\bar{V} + \hat{\mu}_1 x_1 + \hat{\mu}_2 x_2 + \hat{\mu}_3 x_3 \quad (3.17)$$

donde  $\bar{F}$  es una cantidad molar,  $\bar{V}$  es un volumen molar y  $n = n_1 + n_2 + n_3$  es el número total de moles en el sistema.

Se puede demostrar por argumentos termodinámicos que  $\hat{\mu}_i$  obedece la relación generalizada de Gibbs-Duhem a temperatura constante:

$$\sum_i x_i d\hat{\mu}_i = \bar{V} dP \quad (3.18)$$

Aplicando la restricción de fracción molar Ec. 3.16 a la Ec.3.17 para eliminar  $x_3$  revela que los derivados variacionales de  $F$  con respecto a  $x_i$  están relacionados con diferencias en potenciales químicos no homogéneos:

$$\left(\frac{\delta \bar{F}}{\delta x_1}\right)_{T,V,x_1} = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_3 \quad (3.19)$$

$$\left(\frac{\delta \bar{F}}{\delta x_2}\right)_{T,V,x_2} = \hat{\mu}_2 - \hat{\mu}_3 \quad (3.20)$$

Estas cantidades son potenciales de difusión y pueden interpretarse como el cambio de energía al agregar una pequeña cantidad de  $x_i$  y al mismo tiempo eliminar una pequeña cantidad de  $x_3$ . Por lo tanto, la condición de equilibrio del potencial químico no homogéneo constante es equivalente al potencial de difusión constante para un sistema con una restricción de masa.

### 3.3.1. Ecuaciones de evolución

La derivación de las ecuaciones de evolución comienza con la observación de que cuando se definen los potenciales químicos individuales, sus gradientes se relacionan mediante la ecuación de Gibbs-Duhem Ec.3.18. El equilibrio local implica que los parámetros intensivos globales varían tan lentamente que los vecindarios pequeños alrededor de un punto pueden considerarse en equilibrio. Además, para líquidos  $\bar{V}dP$  puede ser despreciada. La relación de Gibbs-Duhem para un sistema ternario no homogéneo se convierte entonces en:

$$\nabla \hat{\mu}_1 + \nabla \hat{\mu}_2 + \nabla \hat{\mu}_3 = 0 \quad (3.21)$$

Se utiliza la restricción de la fracción molar Ec.3.16, la Ec. 3.19 y la Ec.3.20 se pueden sustituir en lugar de las diferencias de potencial químico,

$$\nabla \hat{\mu}_1 = \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_1} - \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_3} \quad (3.22)$$

Un proceso similar es usado para encontrar  $\nabla \hat{\mu}_2$  :

$$\nabla \hat{\mu}_2 = \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_2} - \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_3} \quad (3.23)$$

La dinámica de la difusión de componentes se rige por la ley de conservación de masa:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i \quad (3.24)$$

En donde:

$$\mathbf{J}_i = -M_\phi \nabla \hat{\mu}_i \quad (3.25)$$

al sustituir en la Ec. 3.24 la Ec. 3.25 se obtiene:

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = -(-\nabla \cdot (M_\phi \nabla \hat{\mu}_1)) \quad (3.26)$$

Utilizando la restricción Ec.3.16 en la Ec.3.26 y desarrollando álgebra se obtiene:

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = M_\phi \left\{ \nabla \cdot \left[ \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_1} - \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_3} \right] \right\} \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} = M_\phi \left\{ \nabla \cdot \left[ \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_2} - \nabla \frac{\delta \bar{F}}{\delta x_3} \right] \right\} \quad (3.28)$$

La derivada variacional  $\frac{\delta \bar{F}}{\delta x_i}$  se encuentra aplicando la ecuación de Euler-Lagrange a la energía libre funcional.

$$\frac{\delta \bar{F}}{\delta x_i} = \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} - \kappa_x \nabla^2 x_i \quad (3.29)$$

Sustituyendo la Ec.3.22 y la Ec.3.23 en la Ec. 3.3.1, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones que describe la evolución temporal de un sistema ternario, de acuerdo a lo desarrollado por Tavakoli [29] y Cogswell[6] y denotado como la ecuación de Cahn-Morral de aquí en adelante:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = M_\phi \left\{ \nabla^2 \left( \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} - \kappa_x \nabla^2 x_i \right) + \nabla^2 \left( \kappa_x \nabla^2 x_i - \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right) \right\} \text{ para } i = 1, \dots, l-1 \quad (3.30)$$

Como primera simplificación se considera que en el sistema no hay efectos hidrodinámicos. Por lo que el sistema de ecuaciones para el primer componente queda de la siguiente manera,

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = M_\phi \left\{ \nabla^2 \left( \frac{\partial f(x)}{\partial x_1} - \kappa_x \nabla^2 x_1 \right) + \nabla^2 \left( \kappa_x \nabla^2 x_3 - \frac{\partial f(x)}{\partial x_3} \right) \right\} \quad (3.31)$$

y para el segundo componente se tiene,

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} = M_\phi \left\{ \nabla^2 \left( \frac{\partial f(x)}{\partial x_2} - \kappa_x \nabla^2 x_2 \right) + \nabla^2 \left( \kappa_x \nabla^2 x_3 - \frac{\partial f(x)}{\partial x_3} \right) \right\} \quad (3.32)$$

En donde  $M_\phi$  es el coeficiente de Osanger, en el esquema numérico propuesto se considerará unitario de aquí en adelante.

Existen muchas opciones posibles para representar la energía de bulto, de fluidos no ideales; en este caso la energía de bulto está representada por una *energía libre para una mezcla regular*, que se representa por:

$$f(\mathbf{x}) = RT \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^l \sum_{j=i+1}^l \Theta_{c,ij} x_i x_j \quad (3.33)$$

Donde  $RT$  y  $\Theta$  tienen dimensiones de Energía,<sup>1</sup> esto es,  $[RT] = [ML^2/T^2]$ ,  $[\Theta] = [ML^2/T^2]$ .

Entonces  $x_i$  representa la fracción molar de la mezcla y deberá satisfacer la restricción de fracción molar Ec.3.16 y la siguiente restricción.

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (3.34)$$

A su vez, asumiendo que no hay reacción en el sistema, hay restricciones  $M$  de volumen en la medida total de cada fase dentro del espacio  $\Omega$ , es decir:

$$\int_{\Omega} x_i d\mathbf{x} = \Lambda_i, \quad i = 1, \dots, l$$

donde  $\Lambda_i$  ( $i = 1, \dots, M$ ) es igual a la fracción volumétrica (volumen parcial) de los componentes en  $\Omega$  y  $\Lambda_i$  está restringido en  $0 \leq \Lambda_i \leq 1$ .

Como segunda simplificación, el término  $\nabla\phi_i$  se omitió del modelo original por conveniencia computacional.

---

<sup>1</sup>En donde  $M$  son unidades de masa,  $L$  unidades de longitud y  $T$  unidades de tiempo

# Capítulo 4

## Implementación del método de Campo de Fase

En este capítulo se describe la técnica de implementación numérica del modelo de Cahn-Morral. De ahora en adelante y de acuerdo al método de campo de fase, el término  $\phi_i$  representará la composición ( $x_i$ ) de cada componente en el sistema.

Se realizó un modelado numérico de la ecuación de Cahn-Morral, Ec. 3.30, para interfaces difusas mediante el método de Campo de Fase (Phase Field Method) (2DFlow-PFM), enfocado a un modelo fenomenológico del proceso de captura de  $CO_2$ .

El método de 2DFlow-PFM, define la forma del objeto, es capaz de analizar modelos de esfuerzos interfaciales mucho más complejos apropiados para simular superficies con propiedades locales de elasticidad, con variaciones en la concentración, la existencia de procesos de difusión y transporte de otros componentes a través de la interfase, así como la dinámica de ruptura o coalescencia de objetos.

Se propone un método numérico robusto y eficiente para la solución a la ecuación de Cahn-Morral. La discretización del método en el tiempo es semi-implícita SBDF1 (Semi-Backward Difference Formula of first order) para la derivada temporal y una discretización espacial para obtener  $\phi^{n+1}$  con la intención de incrementar la precisión. Se utiliza un método pseudoespectral ya que el sistema se convierte en algebraico (fácil de invertir). Dicha función se discretiza utilizando una secuencia de puntos llamada malla.

## **4.1. Métodos numéricos empleados en la solución numérica del modelo de Cahn–Morral**

En esta sección se presentan los métodos utilizados para poder implementar la solución numérica a la ecuación de Cahn–Morral.

### **4.1.1. Esquema por descenso de gradiente. Partición Cóncava-Convexa de la Energía Libre**

La característica principal del método de partición cóncava-convexa de la energía libre o método de Eyre [34] es una separación de los términos contractivos y expansivos de la ecuación en el paso del tiempo. Este es un método numérico que se concentra en resolver el problema del valor definido por el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias,

$$\frac{d\phi}{dt} = -\nabla F(\phi), \quad \phi(t=0) = \phi_0 \quad (4.1)$$

Además todos los sistemas gradiente tienen la propiedad.

$$\frac{dF(\phi)}{dt} = -\|\nabla F(\phi)\|^2 \quad (4.2)$$

En donde  $F(\phi(t)) \leq F(\phi(0))$  para todo  $t \geq 0$  y  $F(\phi)$  es representada como una energía. Si  $F(\phi)$  es convexa,  $\lambda \geq 0$ , ( $\lambda \in \mathbb{R}$ ) entonces solo existe un equilibrio para la Ec. 4.1 por lo cual el flujo es contractivo, por el contrario si  $F(\phi)$  es cóncava,  $\lambda < 0$ , entonces pueden existir múltiples equilibrios de la Ec. 4.1, por lo que el gradiente de flujo tendería a expandirse en  $\phi$ .

Hay muchas formas de realizar la partición de  $F(\phi)$ . El criterio para escoger que partición es la correcta depende de la ecuación a resolver; es deseable hacer la descomposición de manera que conduzca a la solución de un sistema lineal de ecuaciones por paso de tiempo. A su vez al realizar la partición esta debe de ser fácil de resolver.

Considere a  $F(\phi)$  una función de energía con matriz Hessiana acotada  $\partial^2 F / \partial \phi_i \partial \phi_j$ , entonces siempre se podrá descomponer en la suma de una función convexa y una cóncava.

En este caso, para la Ec. 3.15 se descompondrá en la diferencia de una función convexa y una función cóncava, de manera que conduzca a la solución de un sistema lineal de ecuaciones por paso de tiempo.

$$F(\phi) = F_c(\phi) - F_e(\phi) \quad (4.3)$$

Al realizar la partición, se nota que el flujo de la ecuación  $\frac{\delta \phi}{\delta t} = -\nabla F_c$  es con-



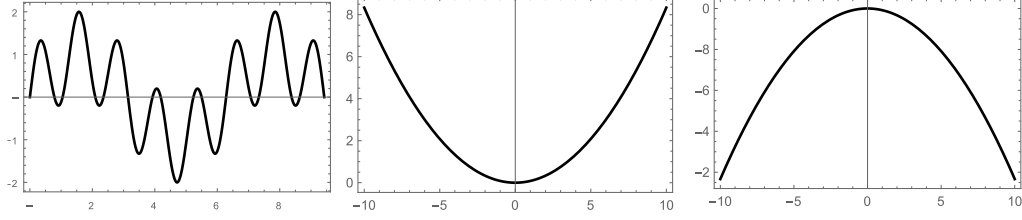


Figura 4.1: Representación de la descomposición de una función en partes convexas y cóncavas. En donde el eje horizontal representa la concentración ( $\phi_i$ ) y el eje vertical el funcional de energía  $F(\phi)$ . La función original (imagen izquierda) se puede expresar como la suma de una función convexa (imagen central) y una función cóncava (imagen derecha)

tractivo, mientras que el flujo de la Ec.  $\frac{\delta\phi}{\delta t} = \nabla F_e$  es expansivo.

Considerando una función de energía  $F(\phi)$  de la forma  $F(\phi) = F_c + F_e$ . Entonces el algoritmo de discretización  $\vec{\phi}^t \rightarrow \vec{\phi}^{t+1}$  está dado por:

$$\nabla F_e(\vec{\phi}^{t+1}) = -\nabla F_c(\vec{\phi}^t) \quad (4.4)$$

esto garantiza la disminución monotónica de la energía  $F(\phi)$ , en función del tiempo y por lo tanto, converge en un mínimo o en punto silla de  $F(\phi)$ [7].

Las funciones cóncava y convexa se tratan de forma, explícita e implícita, respectivamente. Finalmente la Ec. 3.2 queda de la siguiente forma:

$$F(\phi) = F_c(\phi) - F_e(\phi) \quad (4.5)$$

en donde la parte convexa es:

$$F_c = \sum_{i=1}^p \int_{\Omega} \left[ \frac{1}{2} \kappa \|\nabla \phi_i\|^2 d\mathbf{x} + \frac{c}{2} \|\phi\|_H^2 \right] \quad (4.6)$$

y la parte cóncava es:

$$F_e = \frac{c}{2} \|\phi\|_H^2 - \int_{\Omega} \mathbf{f}(\phi) d\mathbf{x} \quad (4.7)$$

Se suma y se resta  $\frac{c}{2} \|\phi\|_H^2$ , lo cual no modificará al sistema físico pero sí permitira tener dos funcionales. El parámetro  $c \in \mathbb{R}^+$  controla la calidad de la descomposición y  $H$  denota el espacio de funciones que está ocupado con funciones medibles con respecto a la siguiente norma:

$$\|\phi\|_H^2 = \alpha \sum_{i=1}^p \int_{\Omega} \phi_i^2 d\mathbf{x} + \beta \sum_{i=1}^p \int_{\Omega} \|\nabla \phi_i\|^2 d\mathbf{x} \quad (4.8)$$

donde  $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$  y representan parámetros de partición. De acuerdo a la teoría, tanto  $\alpha$  como  $\beta$  son términos convexos, por otro lado cuando el parámetro de descomposición  $c$  es suficientemente grande, entonces las funciones de la energía  $F_c$  y  $F_e$  serán convexas, lo cual ayudará a evitar la solución trivial y podrá ser aplicado el método de Eyre. Esta implementación tendrá una solución única y la energía funcional se reducirá monótonamente a medida que avanza el tiempo, independientemente del tamaño del tiempo en los incrementos. Aplicando el método de Eyre, Ec. 4.5, en la ecuación de Cahn-Morral, Ec. 3.30, para una mezcla de tres componentes, queda de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = M \left\{ \nabla^2 \left[ \left( \frac{\delta F_c}{\delta \phi_i} - \frac{\delta F_c}{\delta \phi_p} \right) - \left( \frac{\delta F_e}{\delta \phi_i} - \frac{\delta F_e}{\delta \phi_l} \right) \right] \right\} \quad (4.9)$$

donde las derivadas variacionales de  $F_c$  y  $F_e$  se resolverán de manera implícita y explícita respectivamente.

Al considerar la movilidad constante y unitaria  $M_\phi$ , la Ec. 4.9, se puede reescribir como:

$$\frac{1}{M_\phi} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \frac{\partial \phi_i}{\partial (M_\phi t)} = \dots = \frac{\partial \phi_i}{\partial t^*} \quad (4.10)$$

en donde  $t^*$  corresponde a un “tiempo” con dimensiones de  $[t \times M_\phi]$  el cual, en el esquema numérico propuesto, se denota sin el asterisco (\*) de ahora en adelante, y será un “tiempo normalizado de la evolución.”

### 4.1.2. El complemento de Schur

El complemento de Schur es un método directo paralelizable, basado en el uso de subdominios e interfaces que no se superponen con un tratamiento implícito en las condiciones de frontera de la interfaz. Esto sugiere una reordenación de los vértices de triangulación que separa los subdominios y las soluciones desconocidas en la interfaz. Esto significa que cada procesador tiene que resolver dos veces su propio subdominio, más un problema de interfaz para obtener la solución exacta de su subdominio con sólo una operación de comunicación global [35].

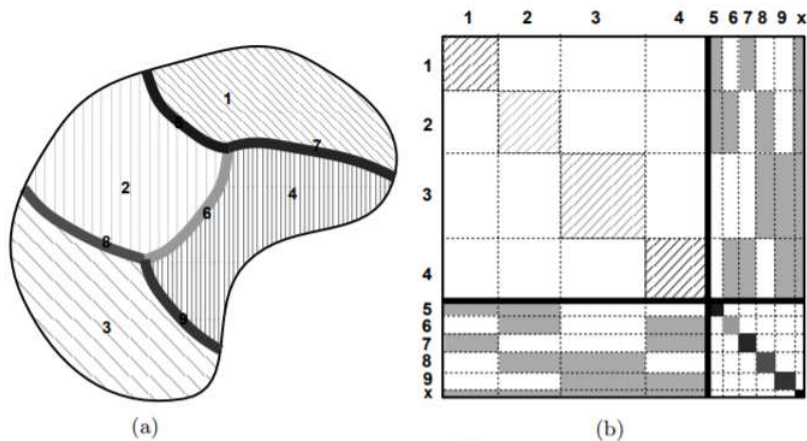


Figura 4.2: Descomposición y la matriz de bloques correspondiente del método del complemento de Schur. a) Dominio particionado. b) Matriz de discretización inducida de bloques de  $2 \times 2$  [7].

Para el desarrollo, se considera un dominio arbitrario como se ilustra en la Fig. 4.2 el cual se ha descompuesto en subdominios etiquetados de 1 – 4, interfaces etiquetadas de 5 – 9, y puntos de cruz  $x$ . Se induce una partición natural de  $2 \times 2$  del sistema al permutar filas y columnas de la matriz de discretización, de modo que las incógnitas de subdominio se ordenan primero, las incógnitas de interfaz en segundo lugar y los puntos de cruz se ordenan al último.

$$Ax = \begin{pmatrix} A_{DD} & A_{DI} \\ A_{ID} & A_{II} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_D \\ x_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_D \\ f_I \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

donde  $x_D$  denota el subdominio y  $x_I$  denota las variables de la interfaz. El bloque LU de factorización de A está dado por:

$$A = LU = \begin{pmatrix} A_{DD} & 0 \\ A_{ID} & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & A_{DD}^{-1} A_{DI} \\ 0 & S_{ch} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

donde

$$S_{ch} = A_{II} - A_{ID}A_{DD}^{-1}A_{DI} \quad (4.13)$$

La Ec. 4.13 representa el complemento de Schur del sistema y  $A_{DD}$  es un bloque diagonal con cada bloque asociado con una matriz de subdominio, los subdominios se desacoplan entre sí y solo se acoplan a la interfaz.

Una idea clave en los métodos de descomposición de dominios, es desarrollar preconditionadores para el sistema global, con un buen preconditionador se mejora la eficiencia secuencial y paralela, se reducirá dramáticamente el número total de

pasos necesarios para la convergencia a costa de un ligero aumento en el número de operaciones por paso, lo que resulta en algoritmos mucho más eficientes.

## 4.2. Solución numérica de la ecuación de Cahn–Morrall

Partiendo de la descomposición de la Ec. 4.9, aplicando el esquema SBDF y asumiendo que el dominio temporal se discretiza en una malla uniforme, el esquema de Euler de primer orden, queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \frac{\phi_i^{n+1} - \phi_i^n}{\Delta t} = \frac{\delta F_c}{\delta \phi_i} (\phi_i^{n+1}) + \frac{\delta F_e}{\delta \phi_i} (\phi_i^n) \quad \text{para } i = 1 \dots l-1 \quad \text{donde } l = 3, \quad (4.14)$$

donde  $\phi_i^{n+1}$  es calculado de la siguiente manera:

$$\phi_l^{n+1} = 1 - \phi_1^{n+1} - \phi_2^{n+1} \quad (4.15)$$

Aplicando la derivada variacional de la parte contractiva  $F_c$  y la parte expansiva  $F_e$  obtenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_c}{\delta \phi_i} (\phi_i^{n+1}) &= \left[ \frac{\partial}{\partial \phi_i} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \nabla \phi_i} \right) \right] F_c (\phi_i^{n+1}) \\ &= \nabla^2 [(\varepsilon + c\beta) \nabla^2 (\phi_i^{n+1}) - \alpha c (\phi_i^{n+1})] \\ &\quad - \nabla^2 [(\varepsilon + c\beta) \nabla^2 (\phi_M^{n+1}) - \alpha c (\phi_l^{n+1})] \end{aligned} \quad (4.16)$$

y

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F_e}{\delta \phi_i} (\phi_i^n) &= \left[ \frac{\partial}{\partial \phi_i} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \nabla \phi_i} \right) \right] F_e \phi_i^{n+1} \\
 &= \nabla^2 [c\beta \nabla^2 (\phi_i^n) - \alpha c (\phi_i^n)] - \nabla^2 [c\beta \nabla^2 (\phi_l^n) - \alpha c (\phi_l^n)] \\
 &\quad + \nabla^2 [f(\phi_i^n) - f(\phi_l^n)]
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

donde  $f_i(\phi^n)$  representa la derivada de la energía de bulto con respecto a  $i = 1, \dots, l$  donde  $p = 3$ , de acuerdo a la ecuación 3.33, se tiene:

$$f_i(\phi^n) = \theta (1 + \ln \phi_i^n) + \theta_c \sum_{j=1, j \neq i}^l \phi_j^n \tag{4.18}$$

En donde  $\theta$  y  $\theta_c$  son los factores de peso de los respectivos terminos.

Usando la siguiente diferencia,  $f_i(\phi^n) - f_l(\phi^n)$  queda simplificada como:

$$f_i(\phi^n) - f_l(\phi^n) = \theta (\ln \phi_i - \ln \phi_l) - \theta_c (\phi_i - \phi_l) \tag{4.19}$$

La ecuación discretizada de Cahn-Morral para  $i = 1, 2$ , se expresa como:

$$\begin{aligned}
 \frac{\phi_i^{n+1} - \phi_i^n}{\Delta t} &= -\nabla^2 [(\varepsilon + c\beta) \nabla^2 (\phi_i^{n+1}) - \alpha c (\phi_i^{n+1})] \\
 &\quad + \nabla^2 [(\varepsilon + c\beta) \nabla^2 (\phi_l^{n+1}) - \alpha c (\phi_l^{n+1})] \\
 &\quad + \nabla^2 [c\beta \nabla^2 (\phi_i^n) - \alpha c (\phi_i^n)] \\
 &\quad - \nabla^2 [c\beta \nabla^2 (\phi_l^n) - \alpha c (\phi_l^n)] \\
 &\quad + \nabla^2 [f_i(\phi^n) - f_l(\phi^n)]
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Debido a que la forma discretizada del operador laplaciano será una matriz diagonal en el espacio de Fourier, dicho sistema de ecuaciones se reducen a un sistema

algebraico en el espacio de Fourier. Por lo tanto, la complejidad computacional del algoritmo presentado por paso de tiempo será de orden  $\psi \ln \psi$ , donde  $\psi$  denota el número total de grados de libertad después de la discretización espacial. Se calcula el modo de Fourier  $k$ , para la Ec. 4.20 donde  $\left[ \widehat{\phi} \right]$  denota la transformada de Fourier Discreta como se muestra a continuación:

$$\widehat{\phi}_{jl}[\mathbf{k}] = \frac{1}{JL} \sum_{m=0}^{J-1} \sum_{n=0}^{L-1} \widehat{\phi}_{mn} e^{-2\pi i j m / J} e^{-2\pi i l n / L},$$

obteniendo:

$$\begin{aligned} \widehat{\phi}_i^{n+1} - \widehat{\phi}_i^n &= \Delta t \left\{ k^2 \left[ (\varepsilon + c\beta) k^2 \left( \widehat{\phi}_l^{n+1} \right) - \alpha c \left( \widehat{\phi}_l^{n+1} \right) \right] \right. \\ &\quad - k^2 \left[ (\varepsilon + c\beta) k^2 \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) - \alpha c \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) \right] \\ &\quad + k^2 \left[ c\beta \nabla^2 \left( \widehat{\phi}_i^n \right) - \alpha c \left( \widehat{\phi}_i^n \right) \right] \\ &\quad - k^2 \left[ c\beta \nabla^2 \left( \widehat{\phi}_l^n \right) - \alpha c \left( \widehat{\phi}_l^n \right) \right] \\ &\quad \left. + k^2 [f_i(\phi^n) - f_l(\phi^n)] \right\} \end{aligned} \quad (4.21)$$

simplificando:

$$\begin{aligned} \widehat{\phi}_i^{n+1} - \widehat{\phi}_i^n &= \Delta t \left\{ \left[ (\varepsilon + c\beta) k^4 \left( \widehat{\phi}_l^{n+1} \right) - \alpha c k^2 \left( \widehat{\phi}_l^{n+1} \right) \right] \right. \\ &\quad - \left[ (\varepsilon + c\beta) k^4 \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) - \alpha c k^2 \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) \right] \\ &\quad + \left[ c\beta k^4 \left( \widehat{\phi}_i^n \right) - \alpha c k^2 \left( \widehat{\phi}_i^n \right) \right] \\ &\quad - \left[ c\beta k^4 \left( \widehat{\phi}_l^n \right) - \alpha c k^2 \left( \widehat{\phi}_l^n \right) \right] \\ &\quad \left. + k^2 \left[ f_i \left( \widehat{\phi}^n \right) - f_l \left( \widehat{\phi}^n \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.22)$$

agrupando los términos semejantes obtenemos la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \widehat{\phi}_i^{n+1} - \widehat{\phi}_i^n = \Delta t \left\{ [(\varepsilon + c\beta)k^4 - \alpha ck^2] (\widehat{\phi}_i^{n+1} - \widehat{\phi}_l^{n+1}) + (c\beta k^4 - \alpha ck^2) (\widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n) \right. \\ \left. + k^2 [f_i(\widehat{\phi}^n) - f_l(\widehat{\phi}^n)] \right\} \quad (4.23) \end{aligned}$$

los términos implícitos  $(\widehat{\phi}^{n+1})$  se pasarán al lado izquierdo y los términos explícitos  $(\widehat{\phi}^n)$  se agruparán del lado derecho, esto es:

$$\begin{aligned} \widehat{\phi}_i^{n+1} + \Delta t \left\{ [(\varepsilon + c\beta)k^4 - \alpha ck^2] (\widehat{\phi}_i^{n+1} - \widehat{\phi}_l^{n+1}) \right\} = \Delta t \left\{ (c\beta k^4 - \alpha ck^2) (\widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n) \right. \\ \left. + k^2 [f_i(\widehat{\phi}^n) - f_l(\widehat{\phi}^n)] \right\} + \widehat{\phi}_i^n \end{aligned}$$

para poder expresar en una forma reducida el sistema anterior, se utiliza la siguiente agrupación:

$$\begin{aligned} L_c &= (\varepsilon + c\beta)k^4 - \alpha ck^2 \\ L_e &= c\beta k^4 - \alpha ck^2 \\ A &= I + \Delta t [(\varepsilon + c)k^4 - \alpha ck^2] = I + \Delta t L_c \\ B &= -\Delta t L_c \end{aligned} \quad (4.24)$$

donde  $I$  representa el operador identidad. Con el sistema 4.24, la Ec. 4.14 puede escribirse en una forma reducida de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \widehat{\phi}_i^{n+1} + \Delta t \left\{ L_c (\widehat{\phi}_i^{n+1} - \widehat{\phi}_l^{n+1}) \right\} = \Delta t \left\{ L_e (\widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n) \right. \\ \left. + k^2 [f_i(\widehat{\phi}^n) - f_l(\widehat{\phi}^n)] \right\} + \widehat{\phi}_i^n, \quad (4.25) \end{aligned}$$



simplificando,

$$\begin{aligned} (I + \Delta t L_c) \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) - \Delta t L_c \left( \widehat{\phi}_l^{n+1} \right) &= \\ &= \Delta t \left[ L_e \left( \widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n \right) + k^2 \left( f_i \left( \widehat{\phi}^n \right) - f_l \left( \widehat{\phi}^n \right) \right) \right] + \widehat{\phi}_i^n, \end{aligned} \quad (4.26)$$

y utilizando las ecuaciones Ec.4.24, obtenemos

$$A \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) + B \left( \widehat{\phi}_l^{n+1} \right) = \widehat{\phi}_i^n + \Delta t \left[ L_e \left( \widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n \right) + k^2 \left( f_i \left( \widehat{\phi}^n \right) - f_l \left( \widehat{\phi}^n \right) \right) \right] \quad (4.27)$$

a la parte explícita la llamaremos  $N$ , entonces:

$$N = \widehat{\phi}_i^n + \Delta t \left[ L_e \left( \widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n \right) + k^2 \left( f_i \left( \widehat{\phi}^n \right) - f_l \left( \widehat{\phi}^n \right) \right) \right] \quad (4.28)$$

Por lo que las ecuaciones 4.27 y 4.15 se pueden representar con la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & \cdots & \cdots & B \\ 0 & A & 0 & \cdots & B \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & A & B \\ I & I & \cdots & I & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widehat{\phi}_1^{n+1} \\ \widehat{\phi}_2^{n+1} \\ \vdots \\ \widehat{\phi}_{l-1}^{n+1} \\ \widehat{\phi}_l^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N_1^n \\ N_2^n \\ \vdots \\ N_{M-1}^n \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

La solución del sistema lineal anterior de las EDP, será realizado mediante el enfoque de complemento de Schur . Aplicando el método del complemento de Schur al sistema 4.29, el operador  $S_{ch}$  es definido como sigue:

$$S_{ch} = I - (l - 1)A^{-1}B \quad (4.30)$$

donde los subdominios estarán dados por las  $l-1$  componentes (1, 2), y la frontera será el último componente (3) y será la encargada de acoplar a las  $l-1$  ecuaciones independientes.

Por lo que el nuevo valor de  $\widehat{\phi}_l^{n+1}$  y el vector  $\left(\widehat{\phi}_1^{n+1}\widehat{\phi}_2^{n+1}\dots\widehat{\phi}_{l-1}^{n+1}\right)^T$  será calculado para las siguientes ecuaciones.

$$\widehat{\phi}_l^{n+1} = S_{ch}^{-1} \left( 1 - \sum_{i=1}^l (A^{-1}N_i^n) \right)$$

se utilizará la Ec. 4.27 para obtener  $\widehat{\phi}_i^{n+1}$

$$\begin{aligned} \widehat{\phi}_i^{n+1} = IA \left\{ \widehat{\phi}_i^n + \Delta t \left[ L_e \left( \widehat{\phi}_i^n - \widehat{\phi}_l^n \right) + k^2 \left( f \left( \widehat{\phi}_i^n \right) - f \left( \widehat{\phi}_l^n \right) \right) \right] \right. \\ \left. - B \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\widehat{\phi}_i^{n+1} = IA \left[ N_i^n - B \left( \widehat{\phi}_i^{n+1} \right) \right] \quad \text{para } i = 1, \dots, l-1 \quad (4.32)$$

Para obtener el valor final de  $\phi_i^{n+1}$ , es necesario calcular la transformada inversa de Fourier.

En este proyecto se trabajó el caso de  $l = 3$ , en el cual se utilizaron condiciones de frontera periódicas (elimina superficies). Estas condiciones de frontera se utilizan para simular sistemas grandes simplemente modelando un volumen finito representativo.

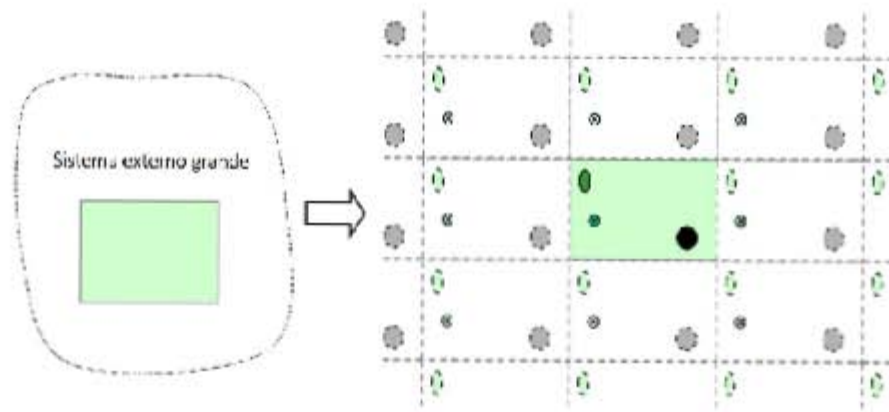


Figura 4.3: Representación de condiciones de frontera periódicas. Los tres objetos se replican en las celdas. Imagen tomada y modificada [1].

Todos los átomos en la celda computacional (cuadro verde) se replican en todo el espacio para formar una malla infinita. De lo contrario, si los átomos en la celda computacional tienen posiciones  $\mathbf{r}_i$ , la condición de frontera periódica produce imágenes de espejo de los átomos en las posiciones definidas como:

$$\mathbf{r}_i(t) = n_1 \mathbf{b}_1(t) + n_2 \mathbf{b}_2(t) + n_3 \mathbf{b}_3(t)$$

donde  $n_1, n_2$  y  $n_3$  son enteros de  $-\infty$  a  $\infty$  y  $\mathbf{b}_1(t)$ ,  $\mathbf{b}_2(t)$  y  $\mathbf{b}_3(t)$  son la base de la malla en el tiempo  $t$ . La elección de la posición de la caja original (celda computacional) no tiene efecto en las fuerzas o el comportamiento del sistema, como punto importante, al realizar la discretización del sistema, el primer elemento será el mismo al elemento siguiente del último elemento.

# Capítulo 5

## Resultados y análisis de la experimentación numérica

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante la implementación numérica del modelo de Cahn-Morral, utilizando el método de campo de fase (2DFlow-PFM) enfocado al estudio fenomenológico de un sistema ternario útil para el proceso de captura de dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

En la Fig. 5.1 se muestra una mezcla de monoetanolamina ( $MEA(10\%w) + H_2O(90\%w) + CO_2$ ). Dicha mezcla fue utilizada para realizar las pruebas experimentales de captura de  $CO_2$  en la Universidad de Valladolid, España. La imagen fue tomada después de que el sistema alcanzara el equilibrio. Dicha imagen servirá de referencia para el modelado fenomenológico. Lo que se busca en este trabajo es modelar cualitativamente dicho proceso, aunque por el momento no se cuenta con información sobre las entalpías de mezclado para los componentes.

A continuación se muestra la evolución hacia el equilibrio del modelo propues-

to, utilizando condiciones de frontera periódicas con un esquema semi-implícito. El método semi-implícito formula los términos no-lineales explícitamente y las derivadas de alto orden utilizando un método implícito. Se realizó un programa en Fortran 2000 paralelizado que resuelve el sistema de ecuaciones de forma espectral. Se utilizó la librería FFTW para las transformadas de Fourier discretas. El análisis y visualización de resultados se llevó a cabo mediante el software Wolfram Mathematica 11.3. Para la experimentación numérica los cálculos los realicé en una estación de trabajo HP Z440, con las siguientes características, procesador Intel Xeon (R) CPU ES-1620, 3.5 GHz, con una memoria RAM de 32 GB, y con 8 núcleos.



Figura 5.1: Formación de burbujas de  $CO_2$  bajo condiciones normales de temperatura y presión, para una mezcla de  $MEA(10\%w) + H_2O(90\%w) + CO_2$  que previamente estuvo saturada de gas a altas presiones y temperatura.

A continuación se muestran algunos experimentos representativos para validar el método propuesto, donde he variado la composición de la mezcla, así como parámetros numéricos tales como malla, número de pasos de simulación, etc. He dado prioridad a comprender el papel que concentraciones de  $MEA, CO_2$  tienen: desde pequeñas fracciones hasta fracciones comparables del agua. Así mismo, propuse varios modelados para conocer el comportamiento del sistema ternario, variando la formulación del modelo de Cahn-Hilliard, aunque ésta última porción de los resultados serán presentados en una subsecuente publicación.

En todos los casos la extensión del dominio está dado como  $\Omega = [0, nx]^2$  y el dominio espacial se discretizó sobre una malla uniforme  $\Delta x = \Delta y$ . Para la evolución hacia en estado de equilibrio final las simulaciones varían en función de la elección del tamaño del paso,  $\Delta t$ . La condición inicial corresponde a una mezcla ( $H_2O, CO_2$  y  $MEA$ ) con proporciones establecidas  $(\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3)$ , con una perturbación aleatoria local  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ , esto es  $\phi_0 = (\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3) + (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)(0.5 - \xi)$  donde  $\xi$  denota un número aleatorio entre  $[0, 1]$ ; la perturbación tiene una amplitud de  $\varepsilon_i = 0.05$  para tres componentes de la mezcla.

Para graficar la distribución de las fases, se utilizó una técnica de visualización RGB en Mathematica® que asigna los colores rojo, verde y azul para los componentes 1, 2, 3 ( $MEA, CO_2$  y  $H_2O$ ) respectivamente.

## 5.1. Condiciones de los experimentos numéricos y su solución

A continuación se muestran los valores para los parámetros utilizados en cada simulación. Los parámetros utilizados son parámetros numéricos y no representan datos experimentalmente obtenidos, y no deben considerarse adecuados para comparaciones o predicciones experimentales. Lo que se busca es estudiar el efecto que esos parámetros tienen en las predicciones numéricas aquí mostradas. El listado de parámetros y su significado físico se muestra en la Tabla (Tabla. 5.1).

Tabla 5.1: Parámetros utilizados y su significado físico.

<i>Parámetro</i>	<i>Descripción</i>
$(\alpha, \beta)$	Parámetros de partición cóncavo-convexa
$\theta$	Factor de peso para la temperatura en función de la temperatura crítica de la mezcla
$\theta_c$	Factor de peso de caracterización de la interacción de los componentes. Entalpía de mezclado
$\kappa$	Factor de peso para la región interfacial asociado a la energía interfacial
$c$	Parámetro de peso para la descomposición cóncavo-convexo
$t$	Número total pasos de la evolución hacia el equilibrio
$\Delta t$	Tamaño de paso para la evolución del sistema
$nx$	Tamaño de elemento espacial de malla
$\Lambda_i$	Fracción volumétrica de cada componente

### 5.1.1. Caso 1: Evolución al equilibrio. Parámetros relevantes de referencia

Los valores de los parámetros utilizados en el Caso 1 se muestran en la Tabla 5.2. Es importante mencionar que los valores de la norma utilizada para minimizar la energía –los denominados parámetros de partición  $\alpha$  y  $\beta$ – Ec. 4.8 tomarán valores de

1 y 0 respectivamente y permanecerán constantes habiéndose mantenido constantes para todos los casos analizados. La composición inicial corresponde a una mezcla homogénea con composición  $(\phi_i)$  para todos los casos.

Tabla 5.2: Valores para los parámetros utilizados en la simulación; Caso 1

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$nx$
1	(0.20, 0.15, 0.65)	0.3	1	1	3	600	0.1	256

Como se puede observar en la Fig. 5.2.a, la energía tiende a ser valor mínimo de equilibrio acorde al método. Valores negativos de la energía indican que la energía de bulto domina sobre la energía superficial. La energía de equilibrio disminuye para un número de pasos grandes dependiendo de varios factores, como son la composición, la composición de no-uniformidad, tamaño de malla y los valores de los factores de peso de  $\kappa$ ,  $\theta$  y  $\theta_c$ .

La gráfica de la Fig. 5.2.a sugiere que al inicio existe una homogeneidad en la mezcla. Alrededor de  $t = 300$  hay un cambio apreciable: es aquí donde comenzará la separación de fases. Dicha evolución se asemeja a un proceso de nucleación, que ocurre sólo después de un valor de energía suficientemente por de bajo del que presenta la segunda fase. Esto centros de nucleación son inicialmente infinitesimalmente pequeños.

La Fig. 5.2.c muestra que la composición del  $CO_2$  en la fase del mínimo global está alrededor de  $\phi_1 min = 0.082$  y tiende al equilibrio en  $t = 600$ . En cambio, en la Fig. 5.2.d, muestra que en la fase de su máximo global tiende a un estado final,



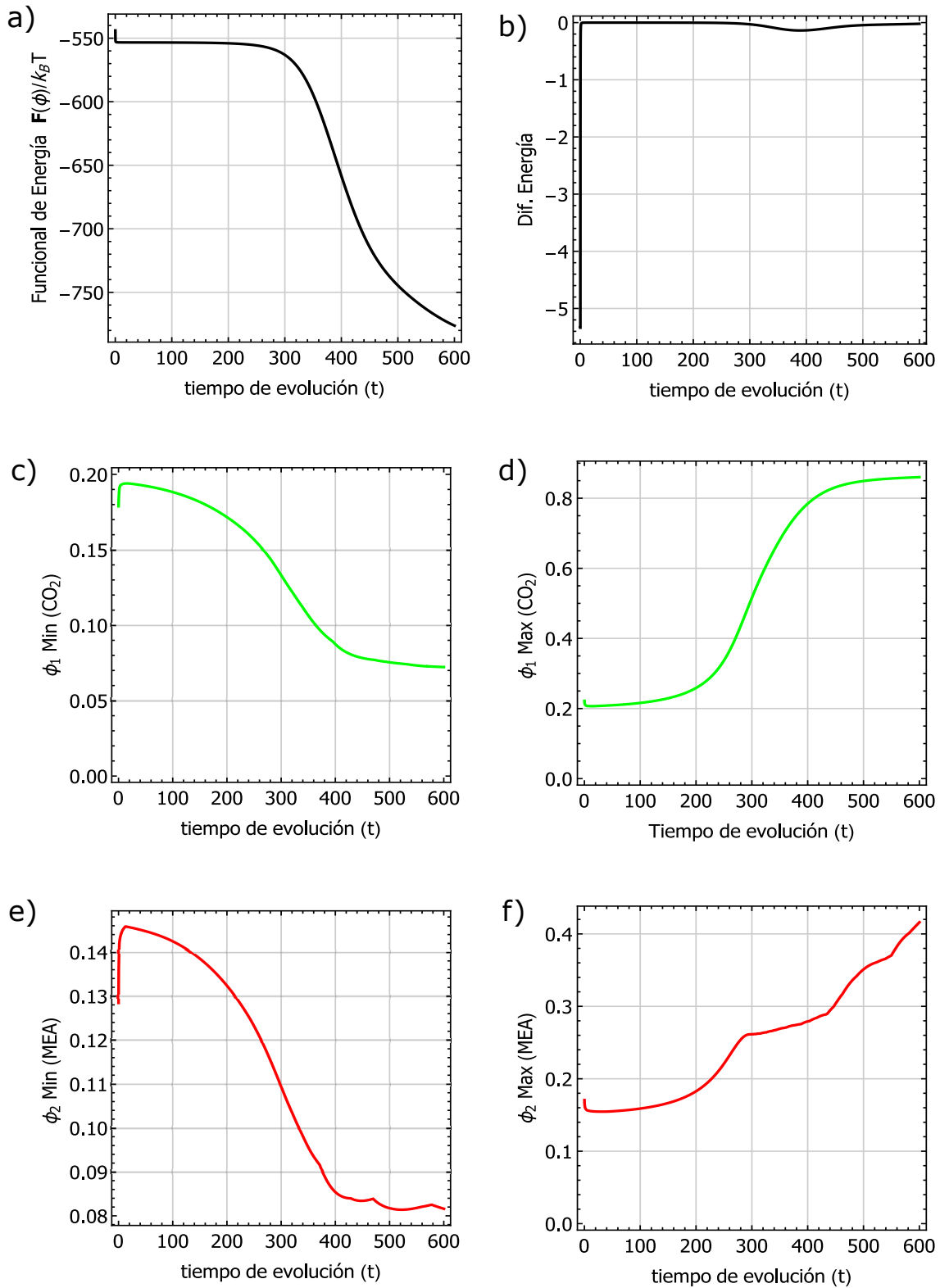


Figura 5.2: Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 1. (a) y (b) muestran la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema. (c),(d),(e) y (f) muestran la evolución de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente).

por lo que el  $CO_2$  aparenta estar saturado. La composición máxima que la amina ( $MEA$ ) podrá capturar del  $CO_2$  es  $\phi_1Max = 0.85$ ; esto es 0.85 mol  $CO_2$ /0.42 mol  $MEA$ .

El mínimo global de la amina ( $MEA$ ) Fig. 5.2.e tiene un comportamiento parecido al del  $CO_2$  debido a que el valor de sus composiciones es muy cercana. El valor mínimo global de la composición de la amina es  $\phi_2Min = 0.08$  y se observa que tiende a llegar a un estado estacionario. La Fig. 5.2.f muestra que la amina ( $MEA$ ) aún no llega a un estado estacionario, esto podría deberse a que una parte de su concentración aún se encuentra en la fase acuosa.

De acuerdo a la restricción de la Ec. 3.16, se puede observar que en los mínimos, (Figs. 5.2.c y 5.2.e), el sistema muestra una una fase acuosa, con una composición de agua de  $\phi_3min = 0.85$

En la Figura 5.3, al arranque  $t = 0$  se puede observar que existe una mezcla homogénea que persiste hasta  $t = 350$  en donde se empieza a “generar ”la segunda fase. La estructura inicial es una distribución de localización cuasi-aleatoria de pequeños dominios. En esta morfología discreta, las gotitas cercanas entre si se unieron para minimizar la interfase entre los materiales y posiblemente habrían continuado formando dominios un poco más grandes si se les hubiera permitido continuar el engrosamiento. A medida que el número de pasos ( $t$ ) aumentó, la estructura bifásica permaneció intacta durante tiempos prolongados. Los dominios se definen claramente conforme aumenta  $t$  y tienden a una forma globular.

La Figura 5.4 muestra un análisis detallado de las composiciones de las diferentes fases presentes. La información analizada corresponde al sistema en el tiempo  $t = 600$ ; Fig 5.4.a.

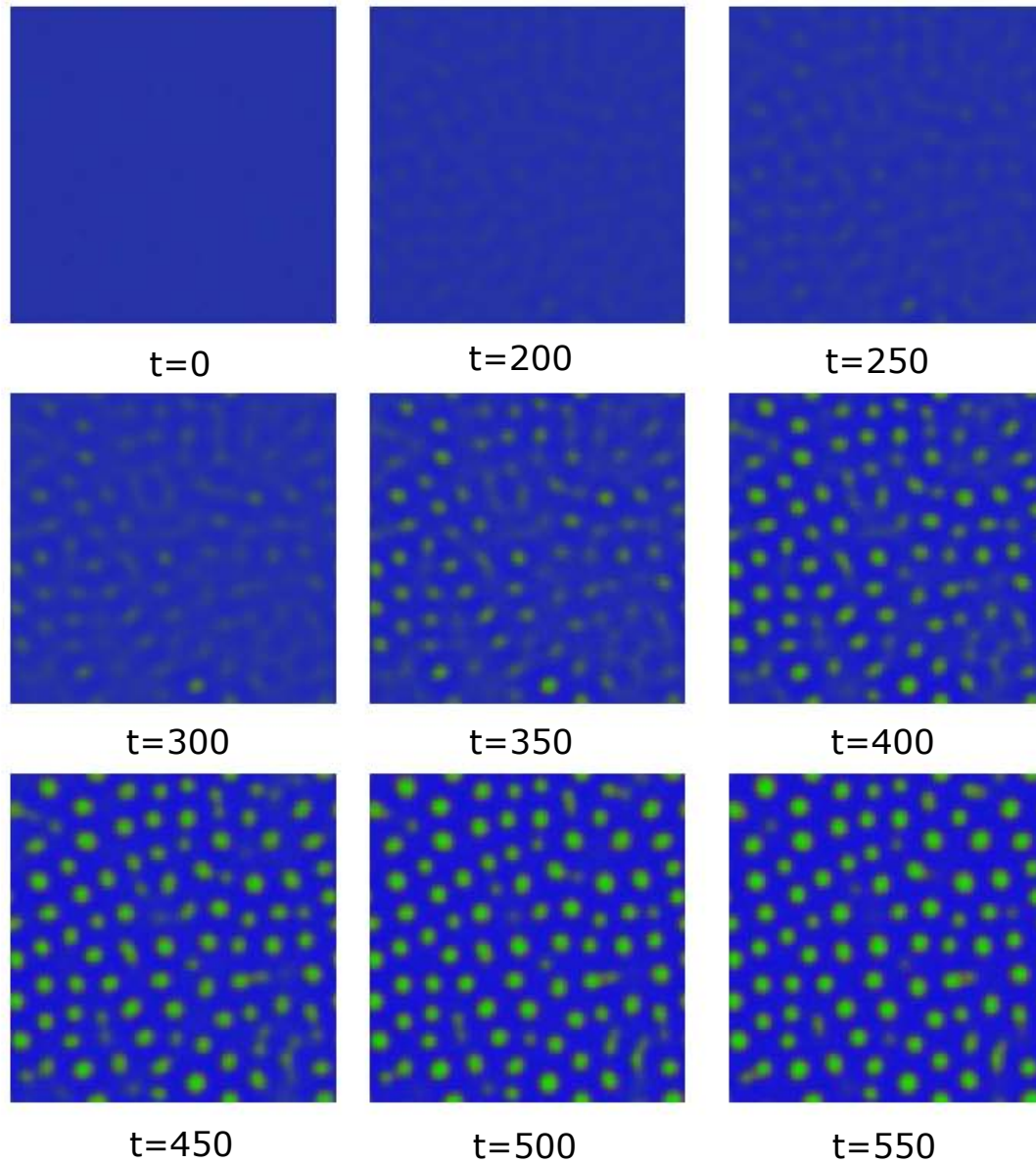


Figura 5.3: Evolución espacial del modelo semi-implícito en 2D. Inicia con una fase homogénea, y para  $t = 400$  la evolución muestra la existencia de una segunda fase. También puede observarse una región interfacial de color marrón que corresponde a la suma de los compuestos  $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente.

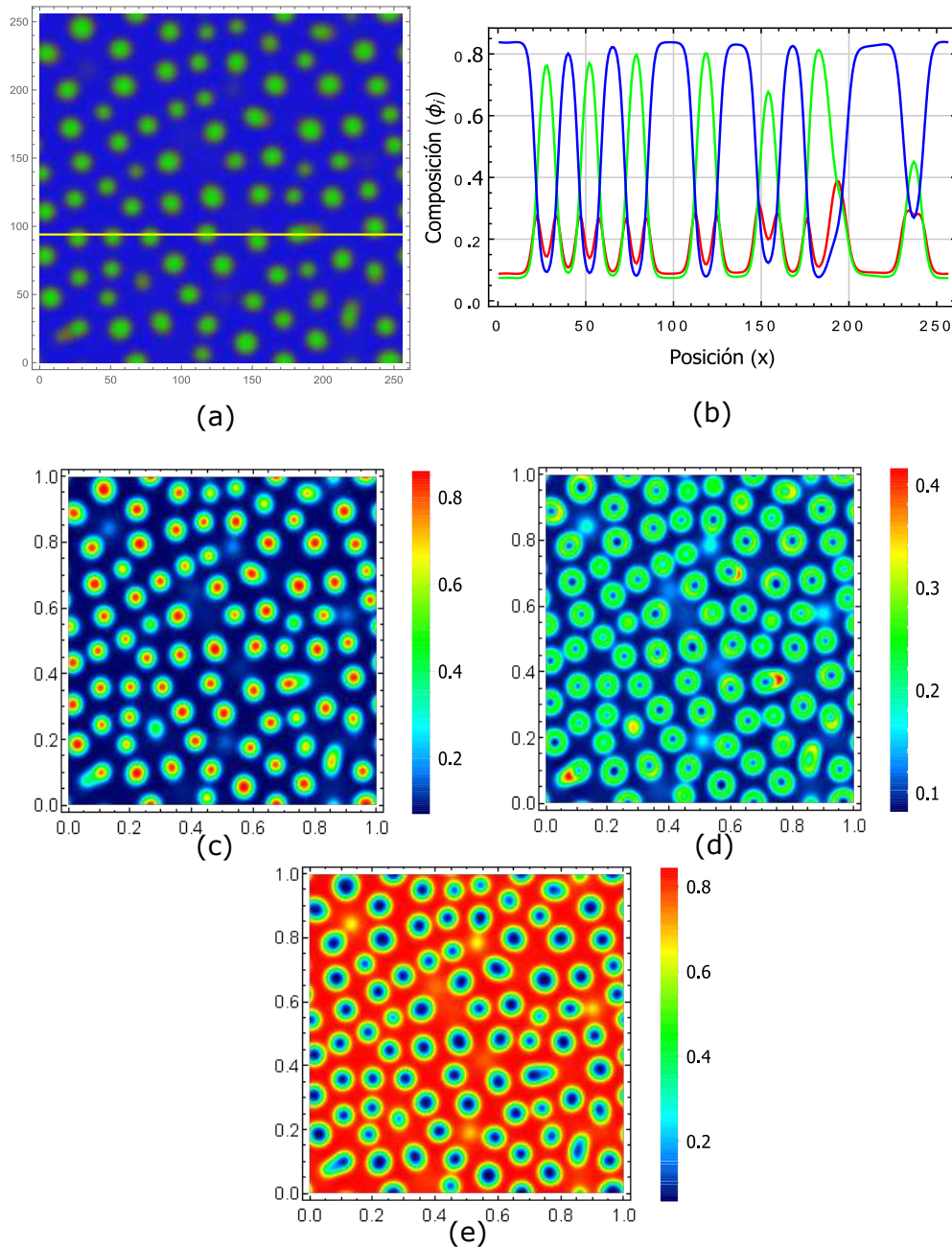


Figura 5.4: (a) La condición de equilibrio para  $t = 600$ . (b) Perfiles de composición en la línea amarilla horizontal localizada en la ordenada 95. Los centros de la fase dispersa aparentan poca agua, con una alta concentración de  $CO_2$ . Las aminas se localizan preferentemente en las regiones interfaciales. La segunda gota—de derecha a izquierda— muestra hacia el lado derecho el inicio de una tercer fase rica en amina. Mapas de concentración de los tres componentes. (c)  $CO_2$ , (d) amina y (e) agua.

La Fig.5.4.b muestra los mapas (o perfiles) de concentración para los tres componentes individualmente. Nótese que el  $CO_2$  se manifiesta en la región central de los glóbulos, alcanzando para algunos núcleos concentraciones por arriba de 0.8; el mapa global del  $CO_2$  corresponde a la Fig. 5.4.c. Las aminas se localizan preferentemente en la cercanía de las interfaces (ver Fig. 5.4.d) con un encapsulamiento del  $CO_2$  por parte de la amina (MEA). Si bien el modelo no incluye información experimental respecto del sistema  $CO_2$ -amina, el modelo predice una captura de casi dos veces más  $CO_2$  por mol de amina. La Fig. 5.4.e muestra claramente que el agua permanece en la región continua, mostrando el sistema la coexistencia de dos fases.

### 5.1.2. Caso 2: Evolución al equilibrio. Efecto del ancho de la región no uniforme

Esta simulación evalúa el peso relativo de la energía asociada a la región interfacial respecto de la energía libre de Helmholtz; en este caso la primera es aproximadamente la cuarta parte de la segunda, se disminuyó  $\kappa = 0.25$ . que disminuye el peso energético de las interfases. Así, la formación de una interfaz implica un costo menor, que se observa en la Fig. 5.5. Igualmente, se mantuvieron constantes los parámetros utilizados del Caso 1 ( $\Lambda_i, \alpha, \theta, \Theta_c, c$ ). Se aumentó la trayectoria al equilibrio a  $t = 800$  como lo muestra la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el caso 2

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\alpha$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$nx$
2	(0.20, 0.15, 0.65)	1	0.3	1	0.25	3	800	0.1	256

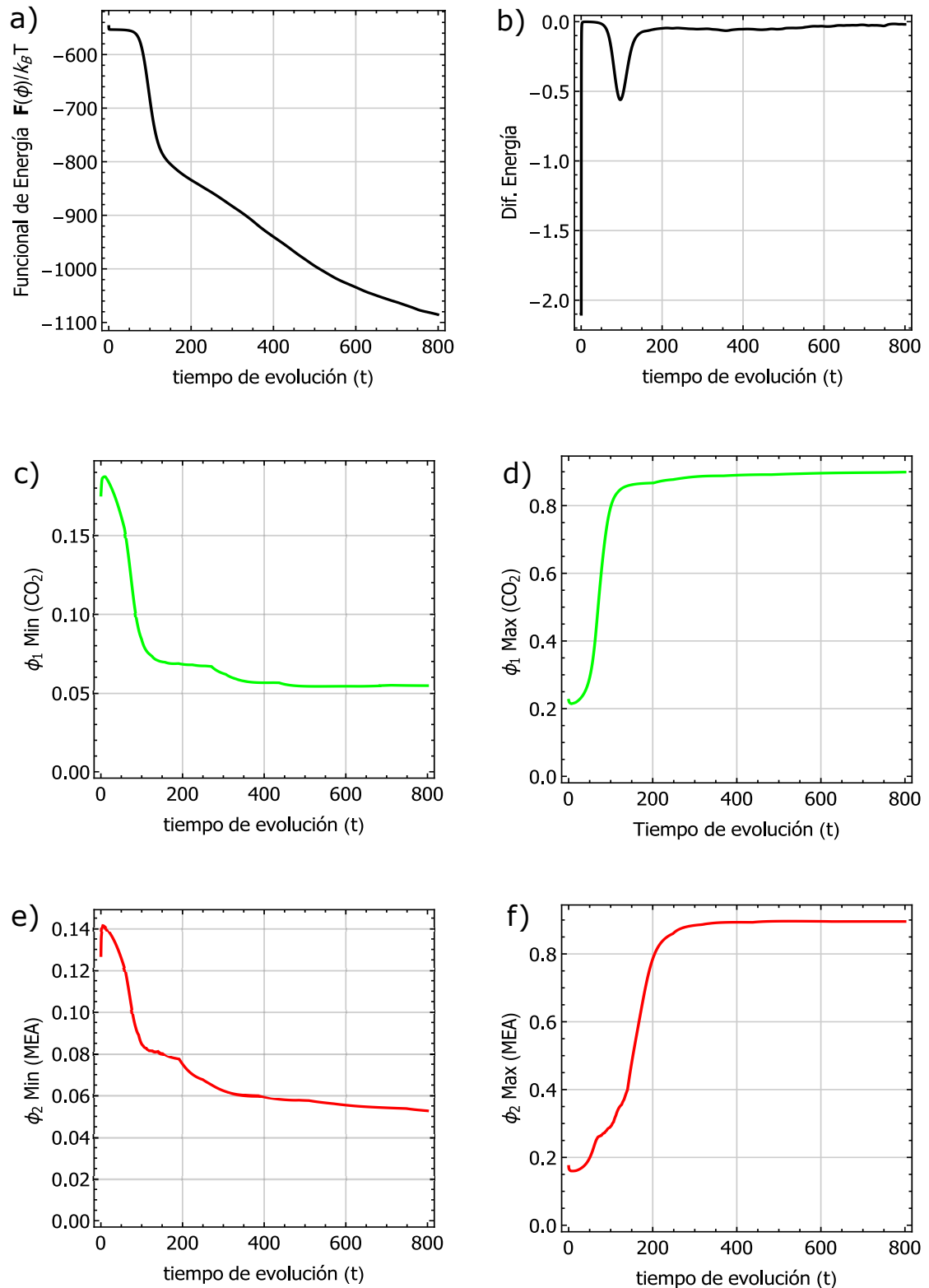


Figura 5.5: Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 2. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema y la variación de ésta en cada paso. (c),(d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente).

En la Fig. 5.5.a, la energía se está minimizando, acorde al método. En contraste con el Caso 1, la energía comienza en el mismo valor, pero al disminuir el coeficiente asociado con la energía superficial, éste hace que la energía total disminuya aún más, observándose dos efectos. El primero corresponde a la presencia de la segunda fase con una evolución al equilibrio rápidamente inminente para  $t \geq 150$ , con un costo de energía menor, y segundo con fluctuaciones de la composición que manifiestan un mayor número de glóbulos de una segunda fase. Ahora es igualmente claro que para una evolución  $t \approx 150$  se presentan tres fases la continua como la fase acuosa, y dos fases más: una rica en  $CO_2$  y la tercera rica en amina; las fases ricas en  $CO_2$  y amina serían equivalentes bajo los parámetros propuestos.

En la Fig. 5.5.c, se muestra el mínimo global de la composición de  $CO_2$ ; alrededor de  $t = 400$  aparenta haber alcanzado el equilibrio, con una concentración de 0.06. En la Fig. 5.5.d, podemos observar como el máximo global llega a un equilibrio alrededor de  $t = 300$  con una concentración de  $\phi_1 = 0.85$ . Este valor indicaría la máxima concentración de  $CO_2$  que se puede capturar por medio de la amina.

La evolución de  $MEA$ , tiene un comportamiento parecido al de  $CO_2$ . En la Fig. 5.5.e, para  $t = 100$ , la  $MEA$  empieza a separarse llegando a un mínimo en  $t = 400$ , con una concentración de  $\phi_2 = 0.05$ . A partir de este punto la evolución no muestra un cambio significativo, y aparentemente la amina alcanza el equilibrio. En la Fig. 5.5.f se puede observar como la  $MEA$  tiende a un equilibrio en su máximo global alrededor de una concentración de  $\phi_2 = 0.85$  en  $t = 200$ .

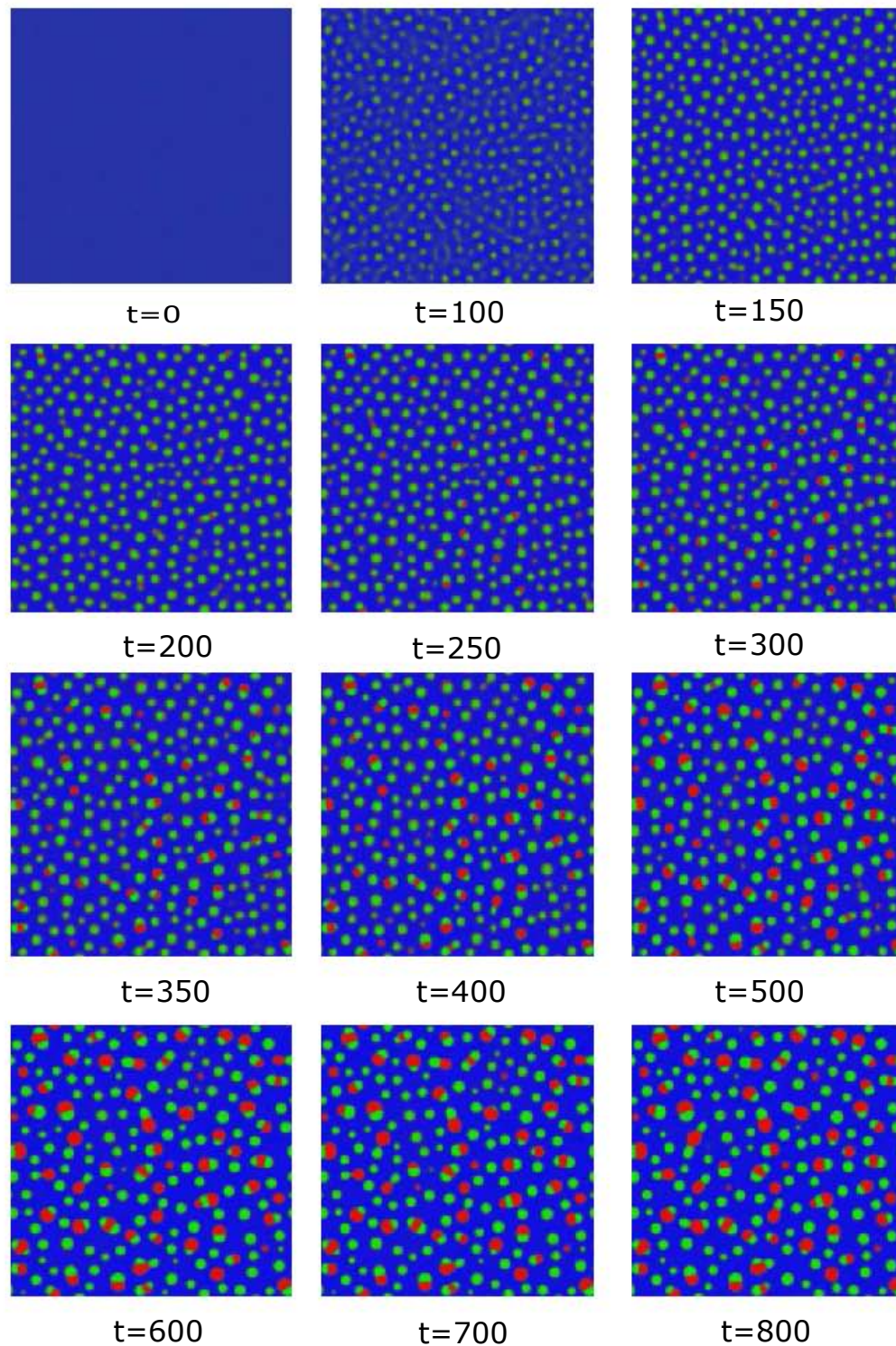


Figura 5.6: Representación de la evolución de la composición para el caso 2. Cuando  $\kappa$  es relativamente pequeña respecto de la energía del sistema, se observa una mayor densidad de gotas. Para una evolución  $t \approx 200$  claramente pueden distinguirse tres fases. La primera rica en agua, la segunda rica en  $CO_2$  y la tercera rica en amina.



En el Caso 2 se estudia el efecto que la energía interfacial tiene respecto de la energía total. Para ello reduje el coeficiente del peso del término de no-uniformidad, i.e.  $\kappa = 0.25$ , que tendría el efecto de disminuir la altura de la barrera del potencial entre las fases, haciendo que la energía decrezca aún más, como se puede observar en la Fig. 5.5.a. provocando que energéticamente sea menos costoso la formación de superficies, lo que llevaría a una más rápida evolución del sistema, ya que los dominios se comunican mejor en comparación a los casos anteriores y se esperaría que los dominios de los tres componentes fueran más notorios.

En la Figura 5.6 al inicio,  $t = 0$ , se puede observar que existe una mezcla homogénea; en  $t = 100$  se empiezan a generar los “dominios”. La estructura inicial homogénea se rompe rápidamente en un gran número de dominios pequeños, el número de gotas es mayor que para el Caso 1, pues al tener un valor más pequeño  $\kappa$  facilita la formación de gotas ya que  $\nabla P$  disminuye. En esta morfología, las gotitas más pequeñas se unen para minimizar la superficie interfacial entre los materiales. En esta simulación la *MEA* se separa del *CO<sub>2</sub>* y del *H<sub>2</sub>O* debido a la disminución de  $\kappa$ , en esta simulación se puede observar la formación de una tercera fase.

### 5.1.3. Caso 3: Evolución al equilibrio. Efecto de la densidad de energía en la región interfacial

Tabla 5.4: Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 3

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\alpha$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$nx$
3	(0.20, 0.15, 0.65)	1	0.3	1	3	3	6000	0.1	256

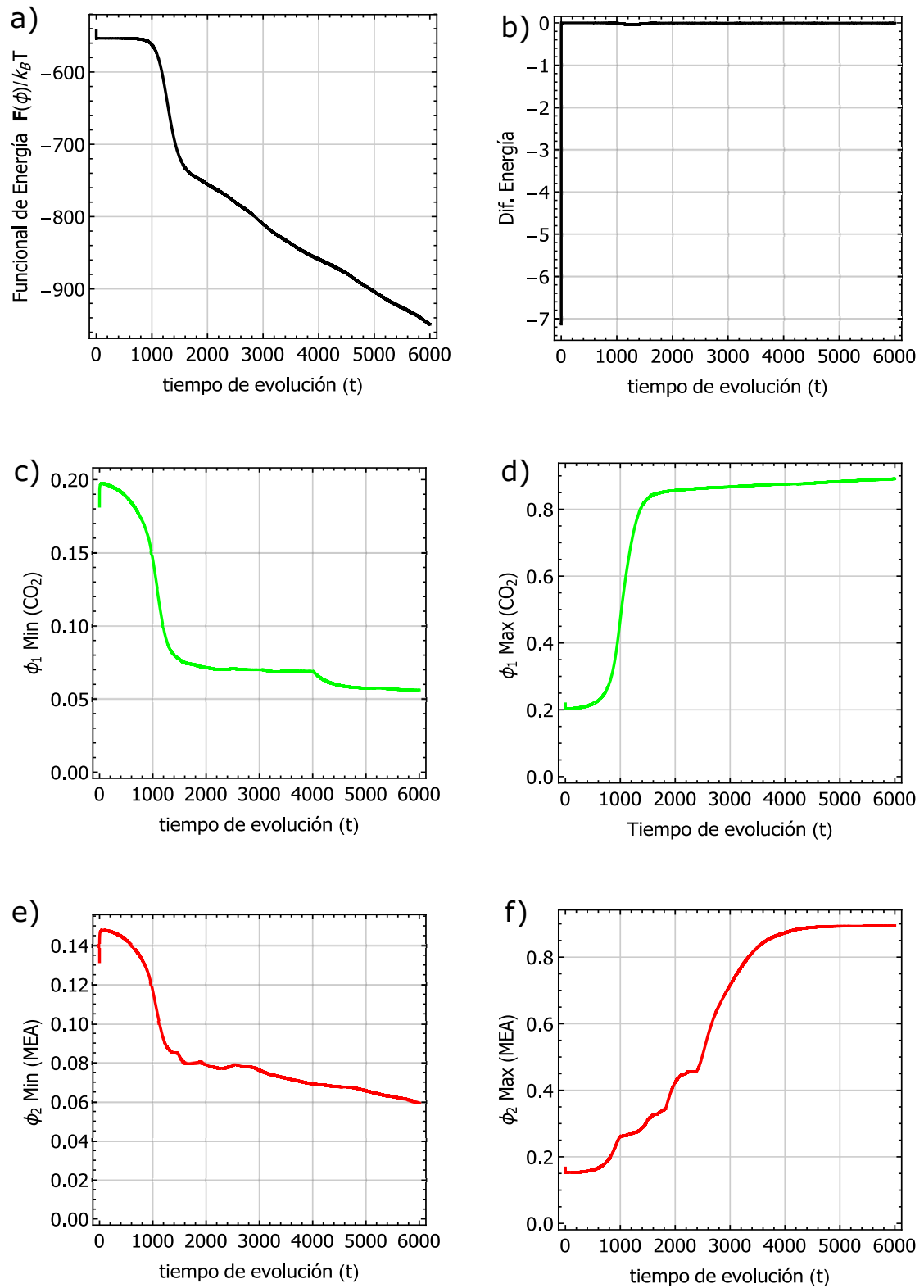


Figura 5.7: Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 3. La Fig. a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema y la variación de esta en cada paso, las Figs. (c),(d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente).

Para el Caso 3, se mantuvieron constantes los parámetros utilizados en el Caso 1 y 2 ( $\Lambda_i, \alpha, \theta, \Theta_c, c$ ). A excepción de  $t$  y  $\kappa$ , como se muestran en la Tabla 5.4; ahora el coeficiente asociado a la energía superficial pasa de  $\kappa = 1$  a  $\kappa = 3$ , lo que penaliza la generación de interfases, con un costo energético mayor, por lo cual es necesario que el número de pasos totales se aumente a  $t = 6000$  ya que con una evolución más breve no se hubiesen podido observar los dominios. La Fig. 5.7.a, muestra que la energía se está minimizando, acorde al método, pero aún sin llegar al equilibrio. Como es de esperarse, la energía aumentó debido a que le es más costoso formar las fases.

La Figura 5.7.c muestra el mínimo global de la composición de  $CO_2$ , se alcanza para  $t \cong 4000$ , tendiendo al equilibrio con una concentración de  $CO_2$  de  $\phi_1 = 0.06$ . En La Fig. 5.11.d se observa que el máximo global también llega a un equilibrio alrededor de  $t \cong 4000$  con una concentración alrededor de  $\phi_1 = 0.9$ , siendo ésta la concentración máxima que se podría capturar.

La evolución de la amina, tiene un comportamiento similar al del  $CO_2$ , en la Fig. 5.7.e alrededor de  $t \cong 4500$ . La  $MEA$  empieza a separarse, llegando en  $t \cong 4000$  a un mínimo con una concentración al rededor de  $\phi_2 = 0.06$ . A partir de ahora no se nota un cambio significativo, por lo que se podría decir que la amina, alcanza el equilibrio en su mínimo global. De la misma manera ocurre para su máximo, Fig. 5.7.f, se puede observar como la  $MEA$  tiende a un equilibrio en su máximo para  $\phi_2 = 0.90$  en  $t = 2000$ .

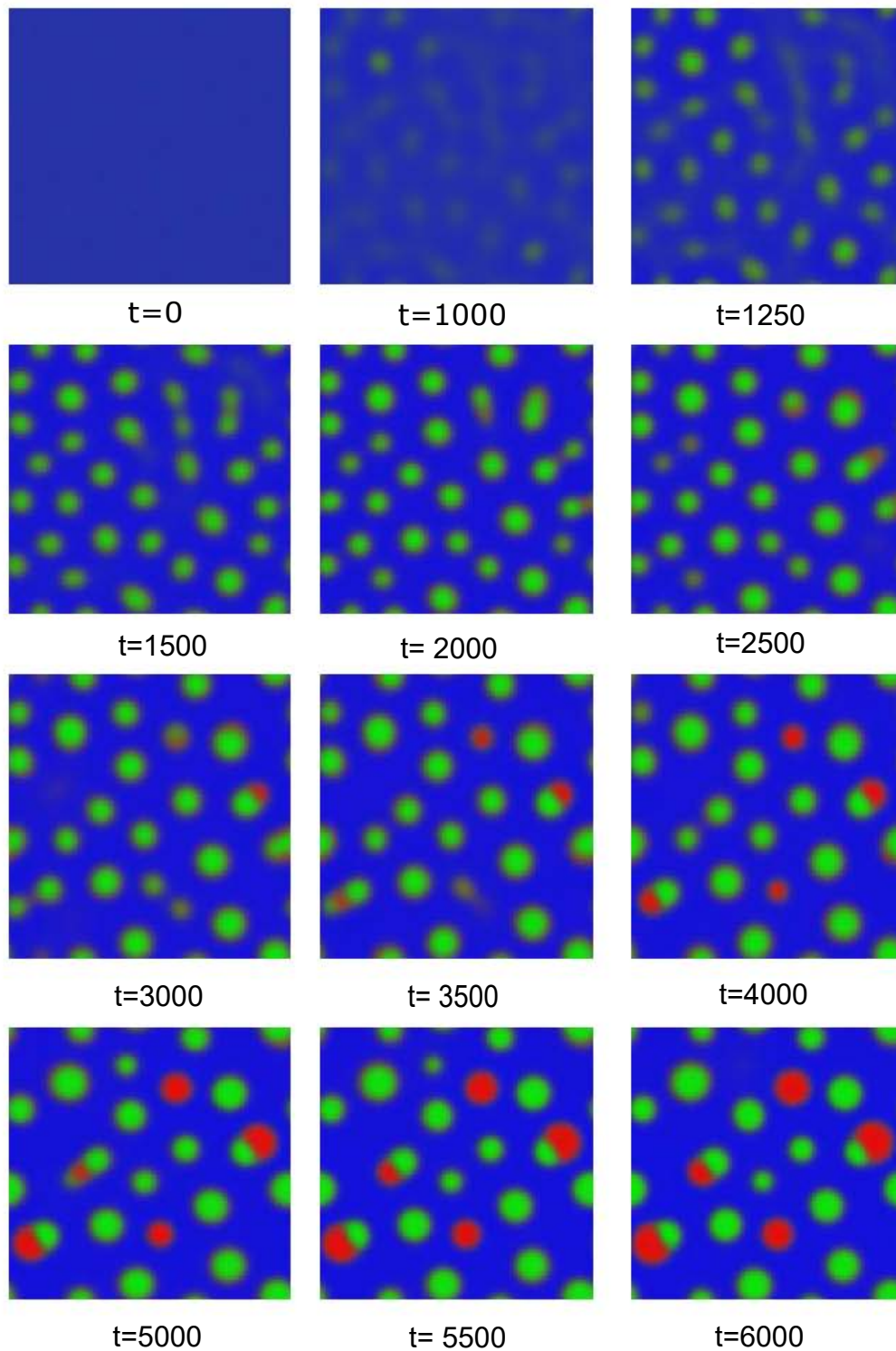


Figura 5.8: Representación de la evolución de la composición para el Caso 3. El mayor costo energético para las interfaces implica que coexisten menos gotas, aunque de mayor tamaño, pues la nucleación sólo puede darse para radios de curvatura grandes.

En la Figura 5.8 se muestra la evolución de la composición de una mezcla ternaria. Al inicio de la simulación se puede observar una mezcla homogénea hasta  $t = 1000$  y sólo a partir de casi el doble de pasos que para los Casos 1 y 2 se empiezan a generar las fases. La estructura inicial de la descomposición tardó en separarse y ahora se separa en un pequeño número de dominios pero de mayor tamaño.

Al aumentar el valor de  $\kappa$  el efecto observado es la penalización de la generación de interfases, que tiene como consecuencia que el área de las interfases sea menor y se observa como un incremento en las regiones de las fases en comparación a los casos pasados. Es decir, las fluctuaciones que dan lugar a la nucleación de la segundas fases, son estables sólo para el caso de grandes gotas, en las que la presión interna es relativamente menor. En este Caso las gotas pequeñas desaparecen y será más fácil observar el fenómeno de coalescencia entre gotas más desarrolladas.

A partir de  $t = 1250$  y hasta  $t = 3000$ , la evolución del sistema es muy parecida a la que se obtuvo para los primeros casos, en este caso es más fácil observar los dominios y la coalescencia entre estos para formar dominios de mayor tamaño. De  $t = 3500$  a  $t = 6000$ , se observa una saturación alta de  $CO_2$ . En este caso también es posible observar el encapsulamiento del  $CO_2$  por la amina sobre la interfase, así como la formación de una tercera fase rica en amina.

La Figura 5.9 analiza detalladamente las perfiles de composiciones de las diferentes fases presentes al término de la simulación en  $t = 6000$ . Para la gota derecha (@ v150) la composición de amina alcanza el máximo valor para dicha fase con

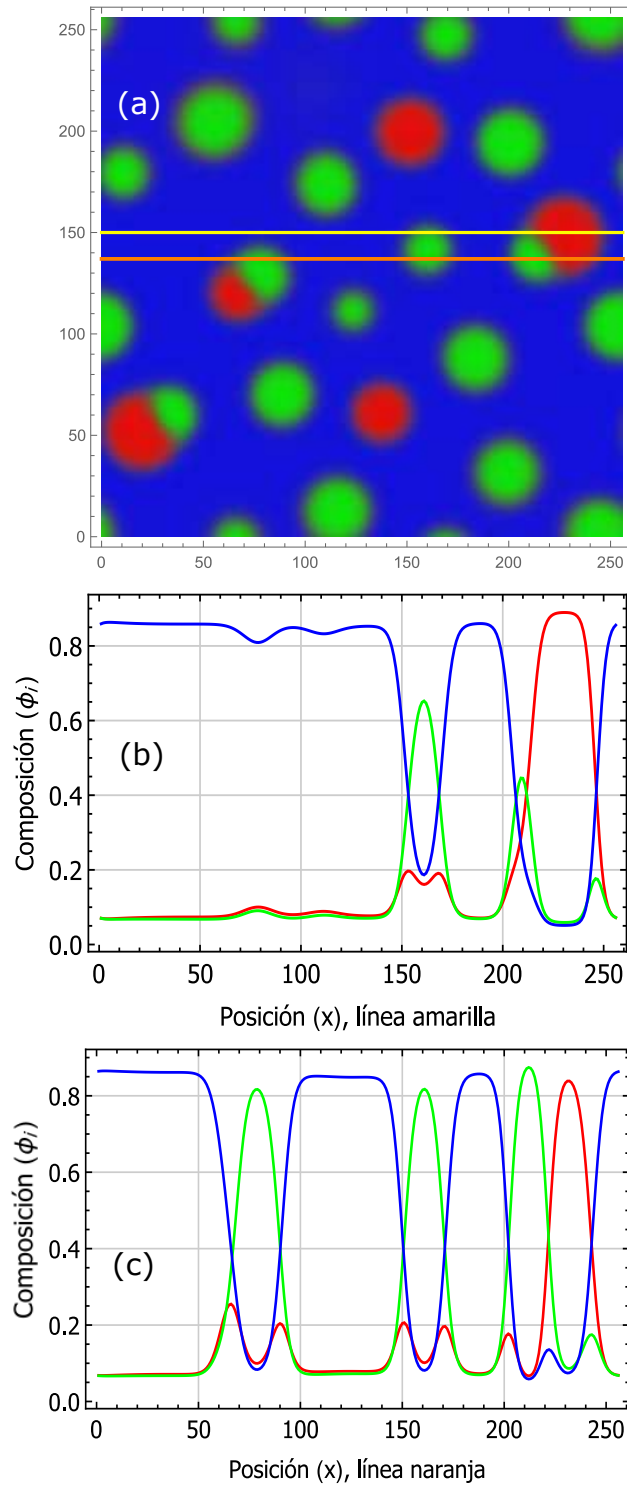


Figura 5.9: (a) Equilibrio para  $t = 6000$ . (b) Perfiles de composición sobre la línea amarilla horizontal localizada en la ordenada 150. Los centros de la fase dispersa (primera gota roja de derecha a izquierda) pertenece a una fase con una fracción rica de  $MEA$  y pobre de  $CO_2$  y de  $H_2O$ . (c) Perfiles sobre la línea naranja en la ordenada 138. Se tiene una segunda fase rica en  $CO_2$  (hemisferio verde). La  $MEA$  se localiza preferentemente en la tercera fase (gota roja) y la región interfacial.

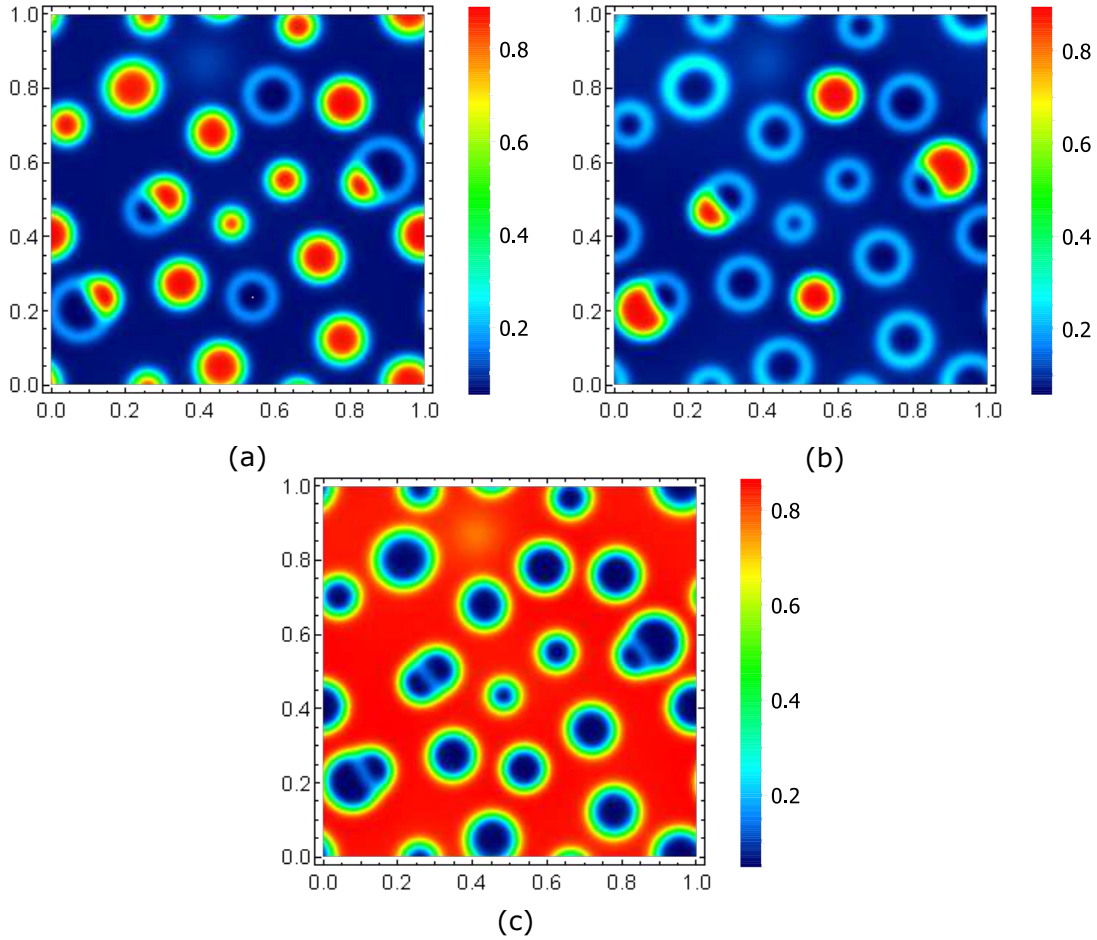


Figura 5.10: Regiones de composición para los tres componentes en el Caso 3. (a) concentración de  $CO_2$ ; (b) concentración  $MEA$ , y (c) concentración de agua. Es claro que los núcleos globulares contienen fracciones de amina- $CO_2$  superiores a  $\phi_i > 0.85$ , excepto por las gotas dobles. Nótese que dos fases distintas coexisten dispersas en el agua.

$\phi_2 \cong 0.90$ , rodeada con una interfase bien delimitada por la fracción de  $CO_2$  en la que  $\phi_1 > 0.6$ .

La Figura 5.10 muestra los mapas de composición para el Caso 3 ( $t = 6000$ .) Las composiciones de (a), (b) y (c) corresponden a  $CO_2$ ,  $MEA$  y  $H_2O$ , respectivamente. A pesar de la alta energía interfacial, es factible observar que coexisten tres fases,

generalmente con tamaños de glóbulos relativamente grandes. Nótese que la amina se encuentra preferentemente en la interfase con el medio continuo. También existen gotas con una alta concentración de amina y concentraciones pobres de agua y  $CO_2$ . La tercera fase contiene una alta fracción de  $CO_2$  y es muy pobre tanto en amina como agua.

#### 5.1.4. Caso 4: Evolución al equilibrio. Altas concentraciones de $CO_2$ -amina, simétrica

Los valores de los parámetros utilizados en el Caso 4 se muestran en la Tabla 5.5. Esta simulación analiza una composición que es simétrica en amina y  $CO_2$ , con una fracción comparable de agua. Es decir, en el diagrama de composición ternario, la composición inicial de este Caso se localiza casi en el centro del triángulo.

Tabla 5.5: Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 4

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\alpha$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$n_x$
4	(0.33, 0.33, 0.34)	1	0.3	1	1	0.5	900	0.1	512

Ahora puede esperarse que esta fase inicial metaestable evolucione hacia una región de coexistencia de fases que inicie dentro de la región espinodal. Para ello el valor de  $c$  se disminuyó para observar el efecto que tendrá sobre la energía de bulto y en la separación de los componentes. Asimismo, se aumentó el tamaño de la malla de  $n_x = 256$  a  $n_x = 512$  con el fin de observar la evolución y facilitar una estructura con diferentes dominios.



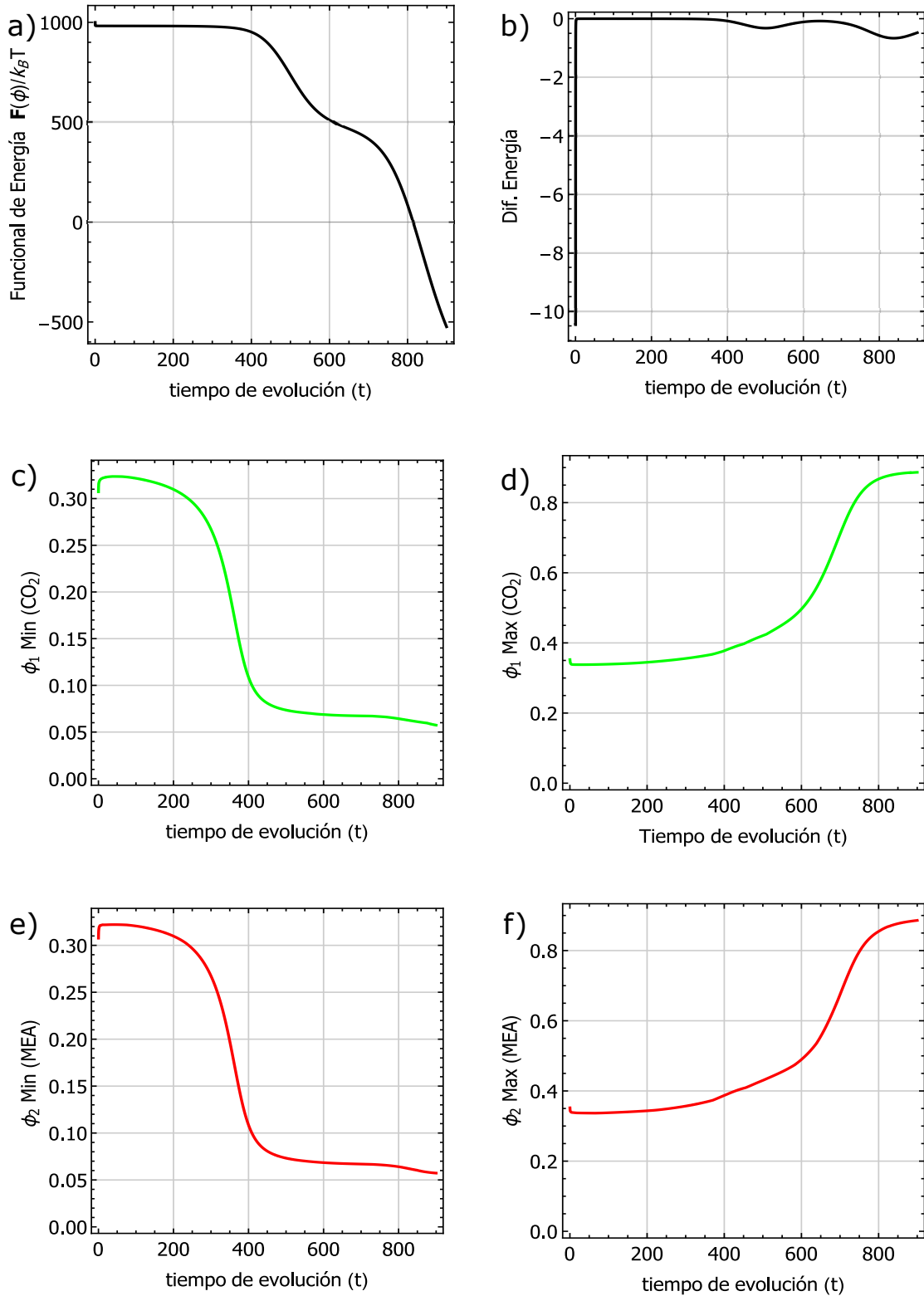


Figura 5.11: Gráficas de la variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 4. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz del sistema y la variación de ésta en cada paso, las Figs. (c),(d),(e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente).

En la Figura 5.11.a, la energía disminuye, aunque evoluciona aparentemente más lentamente, pues no se observa que alcance el equilibrio; sin embargo, se puede observar un cambio apreciable entre  $t = 400$  y  $t = 600$  asociado a un claro inicio de la fase acuosa; pobre en  $CO_2$  y  $MEA$ . También se observa un segundo decremento de la energía entre  $t = 700$  y  $t = 900$ . Esta disminución está asociada ahora a la aparición de dos fases más, cada cual de composiciones ricas en  $CO_2$  y  $MEA$ , respectivamente. Se puede observar que (para  $t = 778$ ) aún persiste la fase inicial (color grisáceo) aunado con la aparición de otras dos fases ricas: verde y otra roja. El efecto que se tiene al aumentar el tamaño de malla es disminuir el espesor de la interfase y el aumento de la precisión numérica dando como resultado que la energía global disminuya, al inicio de la simulación la energía de bulto era más dominante pero al final de la simulación la energía superficial predominó.

En la Figuras 5.11.c y 5.11.e, se muestra un abrupto decremento de la fracción de mínimo global de las composiciones tanto del  $CO_2$  como amina, que ocurre alrededor de  $t = 400$ ; dicho decremento corresponde con la presencia sin ambigüedades de la fase rica acuosa. Las composiciones de  $CO_2$  y  $MEA$  son del orden de  $\phi_1 = 0.05$  para ambos componentes.

Para la fase de la máxima concentración global –Figuras 5.11.d y 5.11.f–, el equilibrio de estas fases del sistema aparentemente se ha alcanzado ya, con una composición máxima de  $\phi_i = 0.9$ . Aquí, tales composiciones son posibles sólo si corresponden a dos regiones diferentes tanto del espacio termodinámico como espacial

(se amplía la información al respecto en la Figura 5.12). Es también claro que la presencia de las fases ricas en  $CO_2$  y  $MEA$  aparecen en fracciones comparables para tiempos  $t \geq 700$ , aunque aún persiste una fracción de fase inicial así como una fase acuosa. Para las Figs. 5.11.e y 5.11.f se observa el mismo comportamiento que para el  $CO_2$ , esencialmente debido a que las entalpías de mezclado tienen el mismo valor para las combinaciones de componentes 1-2, 2-3 y 3-1.

En la Figura 5.12 se observa al inicio de la simulación una mezcla uniforme espacialmente, el color grisáceo se debe a los valores de la fracción volumétrica inicial. Para  $t = 333$  se empiezan a formar los “precipitados”. Los dominios de las diferentes fases se definen claramente conforme  $t$  aumenta. La estructura permaneció intacta durante tiempos prolongados. Esta solución numérica es diferente a la que se esperaba, ya que se observa claramente la formación de tres fases, observándose claramente que pueden coexistir hasta cuatro fases de manera metaestable.

A medida que crece el núcleo rico en  $H_2O$ , el  $H_2O$  se agota del entorno cercano con un aumento de la concentración de amina y  $CO_2$  fuera del núcleo. Este comportamiento es del tipo espinodal pues la región ahora rica en agua se enriquece a expensas del entorno más pobre en agua. Consecuentemente, la fase rica en  $H_2O$  sólo puede crecer tan rápido como el  $H_2O$  pueda remontar el gradiente de la interfase y, por lo tanto, el crecimiento está limitado por las diferencias de las energías de Helmholtz entre las dos regiones. Este enriquecimiento ocurre en contra del proceso difusivo posible, y por tanto deberá ser más lento que este último.

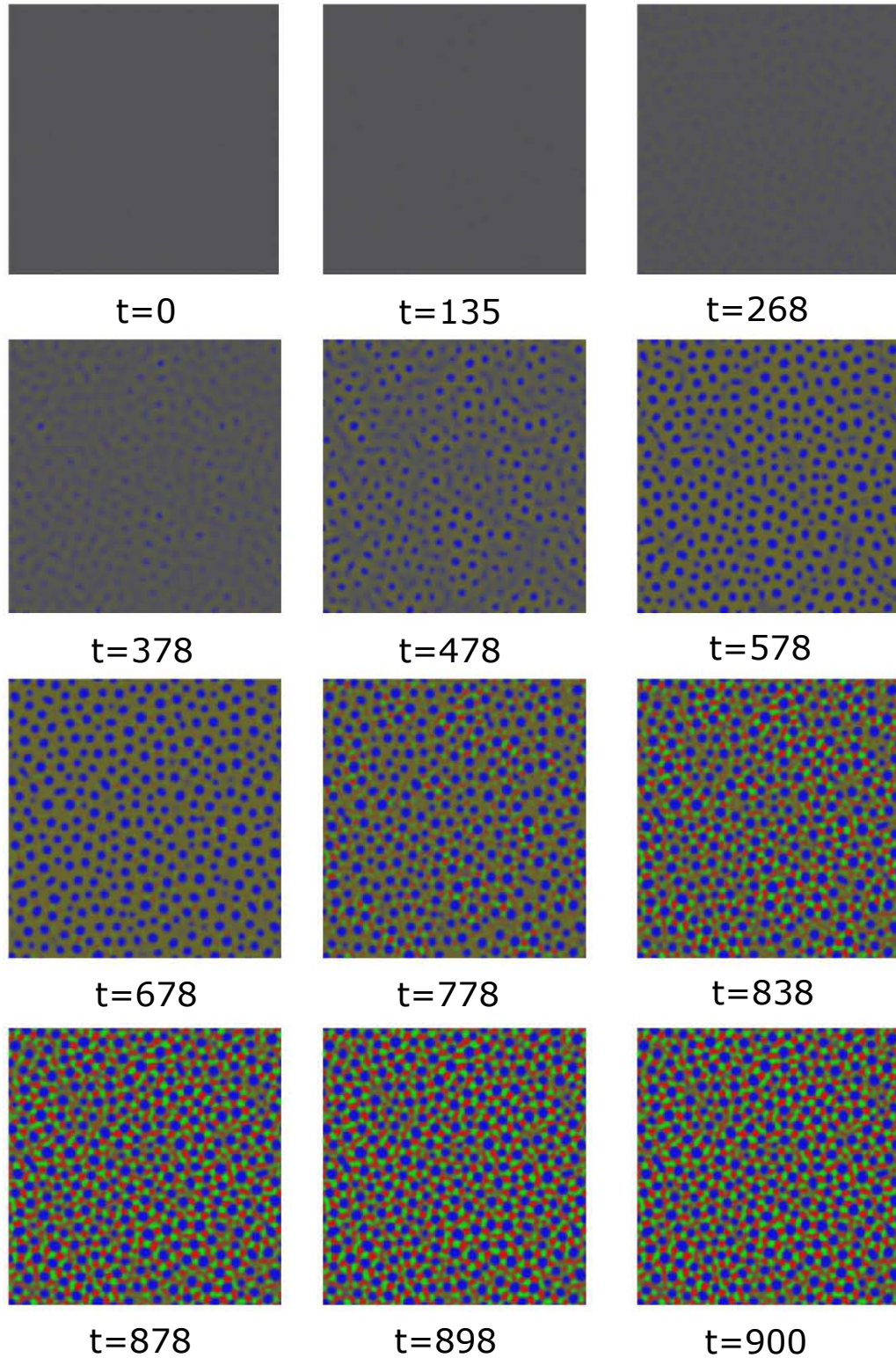


Figura 5.12: Representación de la evolución de la composición para el Caso 4. La fase inicial es gris, y la fase acuosa aparece para  $t \geq 400$ . Las fases ricas en  $CO_2$  y  $MEA$  se observan a partir de  $t \geq 750$ .

En este Caso, se puede observar que el tamaño típico de los dominios de las fases presentes en el sistema es menor que para los casos anteriores, situación que se esperaba al aumentar el tamaño de malla ya que la resolución del sistema es 2 veces mejor al de los casos anteriores.

### 5.1.5. Caso 5: Evolución al equilibrio. Baja concentración de $CO_2$

En este Caso se redujo el valor de la fracción molar del  $CO_2$ , con el propósito de estudiar el efecto que tendría en el desarrollo de los dominios. Ahora la composición inicial de  $CO_2$  es seis veces menor que la de  $MEA$ , por lo que este escenario corresponde a un proceso industrial de captura en la fase final de la solución aguamina; esto es, después de calentarse la fase rica en  $CO_2$ , la solución empobrecida mostraría este posible estado para las fases coexistentes. Los datos utilizados en ésta simulación se presentan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 5

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\alpha$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$nx$
5	(0.05, 0.30, 0.65)	1	0.3	1	1	3	900	0.1	256

La Figura 5.13.a muestra la convergencia del algoritmo ya que la energía evoluciona (disminuye) de manera rápida aunque con una cola cercana hacia equilibrio. Al inicio se observa que la energía total es positiva. La energía superficial parece dominar sobre la de bulto, pero al paso de  $t$ , la energía de bulto domina el proceso. Sin embargo, la energía sigue disminuyendo y se necesita de un tiempo mayor para

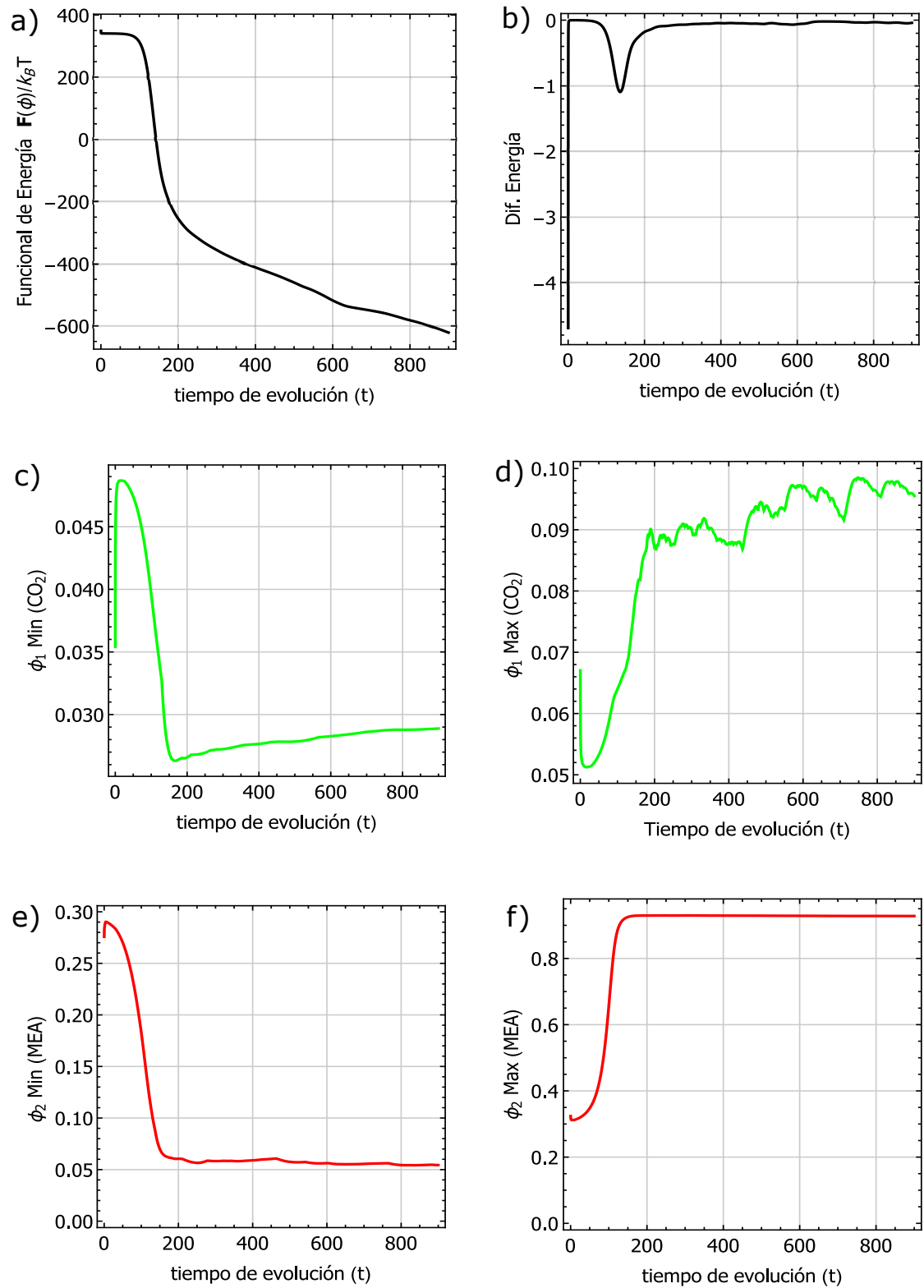


Figura 5.13: Variación de la energía y de la composición global en la evolución del equilibrio para el Caso 5. (a) la energía libre de Helmholtz y (b) la variación de ésta en cada paso. Las Figs. (c),(d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración de  $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente, para las fases rica y pobre.

acercarse a un estado final de equilibrio.

La Figura 5.13.c muestra la composición del  $CO_2$  en el mínimo global. Alrededor de  $t = 180$ , la composición global alcanza su valor mínimo, pero evoluciona minimizando la energía total; este es el único caso observado con tal comportamiento. En la Fig. 5.13.d se observa como el máximo global está fluctuando a lo largo de su evolución, lo que podría indicar que el  $CO_2$  evoluciona con fluctuaciones, o se encuentra en una región metaestable con una composición máxima de  $\phi_1 = 0.095$ .

Para la amina ( $MEA$ ), la Fig. 5.13.e muestra el mínimo global de su composición. Su evolución al equilibrio es muy rápida ya que alrededor de  $t = 50$  empieza a separarse, llegando en  $t = 175$  a un mínimo. A partir de ahí no se nota un cambio significativo por lo que llega a un estado estacionario con una composición de  $\phi_2 = 0.05$ . Esta fase corresponde a la fase pobre de  $MEA$ . Lo mismo sucede para su máximo, Fig. 5.13.f en donde la amina ( $MEA$ ) tiende a un equilibrio en su máximo global alrededor de una concentración de  $\phi_2 = 0.84$ , correspondiendo a la fase rica de este componente. La cantidad máxima que se puede capturar de  $CO_2$  es 0.095 mol  $CO_2$ /0.84 mol  $MEA$ ; ello, al tener una composición de  $CO_2$  más pobre facilita que la amina capture fácilmente el  $CO_2$  disponible.

En este Caso se estudia el efecto que tendría reducir la fracción del  $CO_2$  en la mezcla. La Fig. 5.14 muestra la evolución de una mezcla ternaria homogénea en  $t = 0$ , condición que persiste hasta  $t = 100$ . ahora una segunda fase, rica en amina  $MEA$ , se empieza claramente a “generar”. Para  $t \geq 300$  se observa claramente el

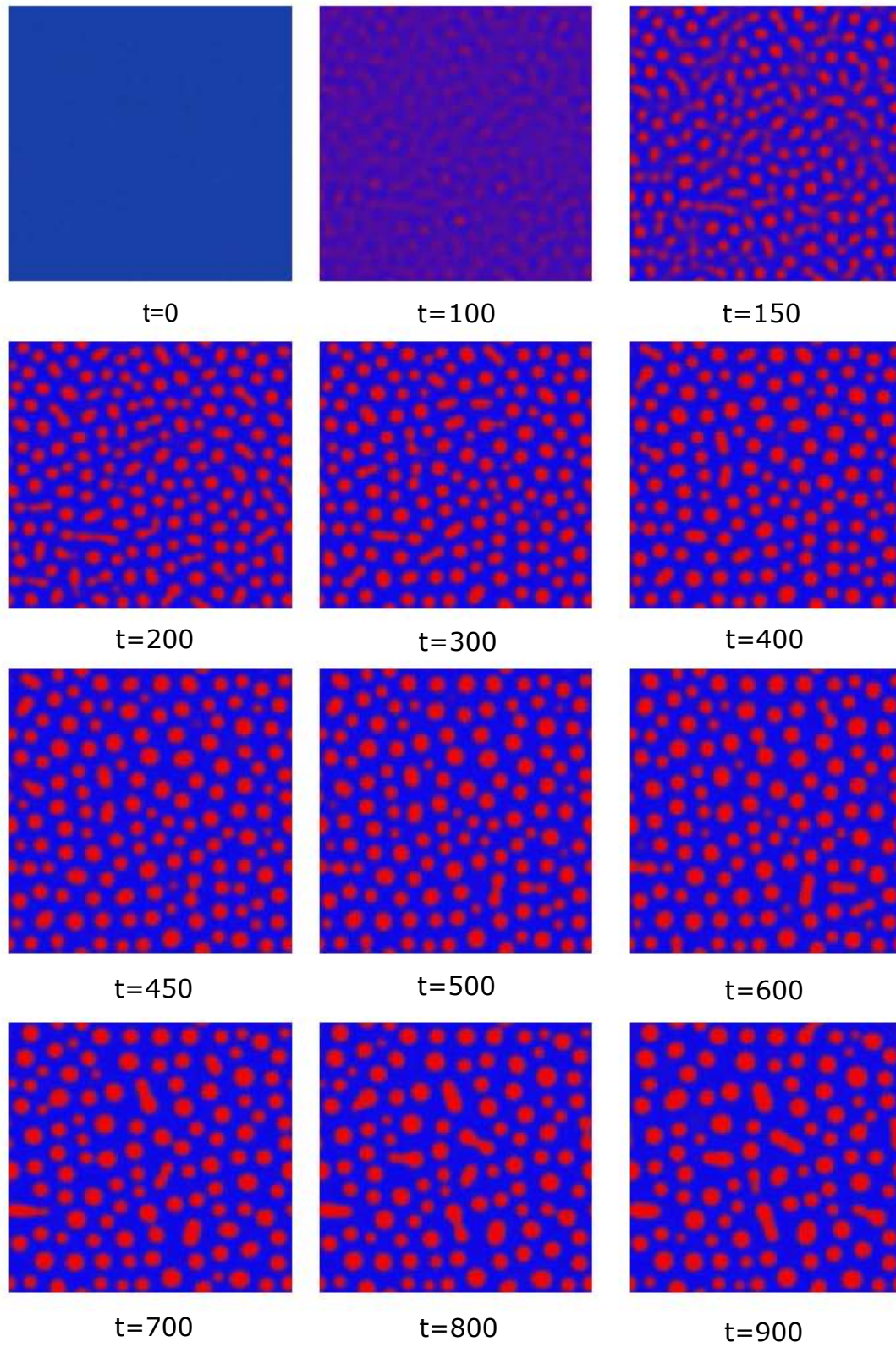


Figura 5.14: Representación de la evolución de la composición para el Caso 5. Fase homogénea para  $t \leq 150$ . La fase continua es esencialmente acuosa y la dispersa contiene toda la amina;  $t \geq 150$ .



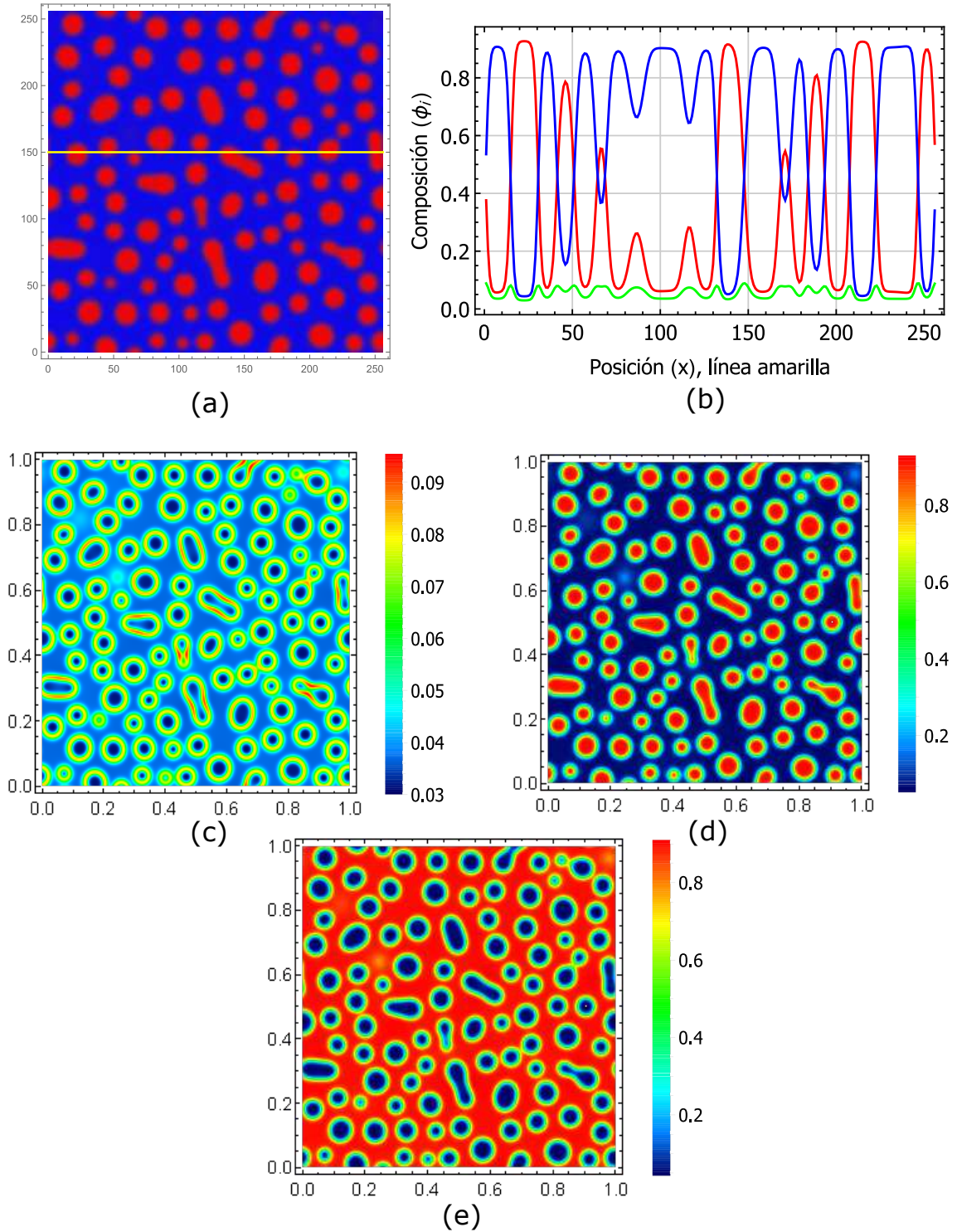


Figura 5.15: Contornos de composición de la amina (MEA) para el Caso 5. (a) composición para  $t = 900$ . (b) perfiles de composición para  $CO_2$  amina y  $H_2O$  sobre la ordenada 150. (c), (d) y (e) corresponden a los mapas de distribución de  $CO_2$  amina y  $H_2O$ .

crecimiento de los dominios de la fase dispersa debido a la coalescencia entre las gotas vecinas, en donde la *MEA* capturaría gran parte de  $CO_2$ . La Figura 5.15 muestra el comportamiento de cada componente. La Fig. 5.15.c corresponde a la distribución de  $CO_2$  y puede observarse que existe una distribución espacial cuasi-homogénea sobre todo el dominio:  $0.05 \leq \phi_1 \leq 0.1$  –véase la traza de  $CO_2$  en(b). Nótese que para que ocurra la coalescencia de glóbulos las regiones de baja curvatura muestran una mayor densidad de  $CO_2$ , especialmente en las regiones interfaciales. El  $CO_2$  se encuentra más ligado a la amina y éste sólo existe en la interfase, a su vez las regiones centrales son más grandes.

Aquí se observa una gran voracidad de la amina por capturar el  $CO_2$ . La amina absorbe al  $CO_2$  y se queda en la región central del glóbulo pero con una pobre composición de  $CO_2$ . Además, el  $CO_2$  aún persiste disuelto en el agua en una concentración comparable a la fase dispersa.

### 5.1.6. Caso 6: Evolución al equilibrio. Composición mediana

En este Caso asigno la misma cantidad de  $CO_2$  y amina (por mol) aunque ahora la fracción de  $CO_2$  es tres veces mayor que el Caso 5. Mi interés ahora es reducir los efectos del agua en la separación de fases, cuando la porción  $CO_2$ -amina no es despreciable. Los datos utilizados para este Caso se presentan en la Tabla 5.7

Tabla 5.7: Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 6

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\alpha$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$nx$
6	(0.175, 0.175, 0.65)	1	0.3	1	1	3	1000	0.1	256

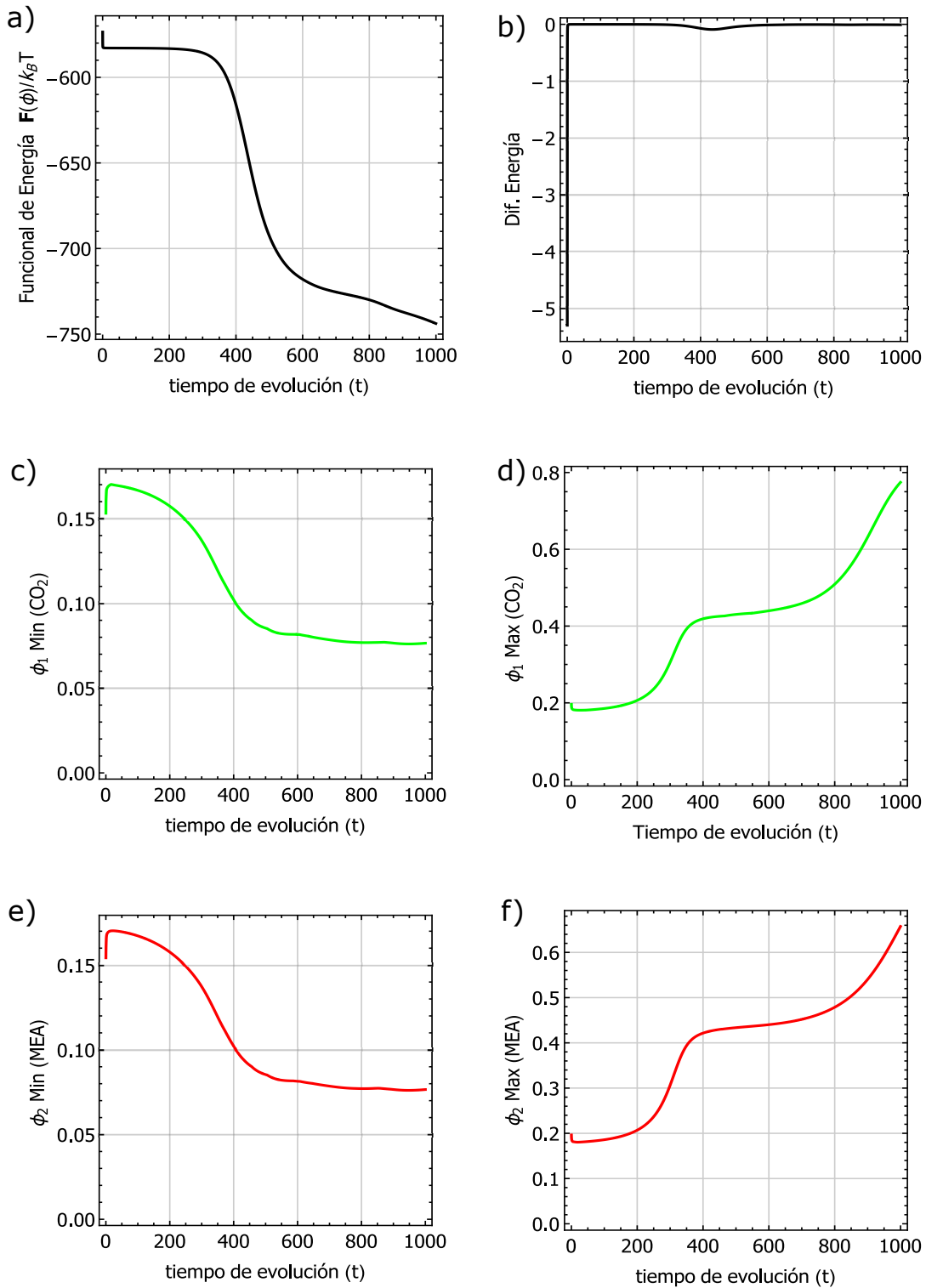


Figura 5.16: La evolución hacia el equilibrio para el Caso 6 de la energía y la composición global. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz y (b) la variación de ésta. las Figs. (c), (d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente) para las fases pobre –(c) y (e)– y fase rica –(d) y (f).

La Figura 5.16.a muestra un decremento de la energía total que ocurre a partir de  $t \simeq 400$ , que está directamente asociado a un simultáneo decremento de las composiciones de  $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente. Estas composiciones son de la fase pobre (mínimo global; ver Gráficos (c) y (e)). Ahí la composición esencialmente alcanza el valor final de equilibrio con  $\phi_i = 0.075$  tanto para  $CO_2$  como la  $MEA$ .

Las Figuras 5.16.d 5.16.f muestran que las composiciones del máximo global alcanzan un estadio intermedio para  $300 \leq t \leq 500$  para posteriormente continuar evolucionando hacia su composición final cercana a  $\phi_i \approx 0.07$ . Esta evolución tardía coincide con un decremento final de la energía del sistema de modo monotónico.

La Figura 5.17 muestra la evolución de la solución inicial que claramente muestra dos fases a partir de  $t \simeq 400$ : la fase continua acuosa y una segunda fase dispersa con una alta fracción de  $CO_2$  y  $MEA$ . A medida que la evolución procede, para  $t \simeq 900$  es claro que se tienen tres fases en coexistencia. Una fase rica en  $CO_2$  (color verde), la segunda rica en amina (roja) y la fase continua acuosa. Nótese que la coexistencia de las dos fases dispersas coincide con el incremento suave y sostenido del aumento de la concentración  $\phi_i \gtrsim 0.4$  el cual es claramente visible para  $t \gtrsim 700$ .

La Figura 5.17 muestra también algunos eventos inesperados. En la esquina superior izquierda, del mapa para  $t = 500$ , se observan dos gotas de tamaño menor (indicadas con las flechas blancas) que habrán desaparecido para  $t \sim 900$ . Sus gotas vecinas próximas habrán aumentado de tamaño simultáneamente, y muestran además los inicios del desdoblamiento en dos fases ricas: gotas rojas y verdes.

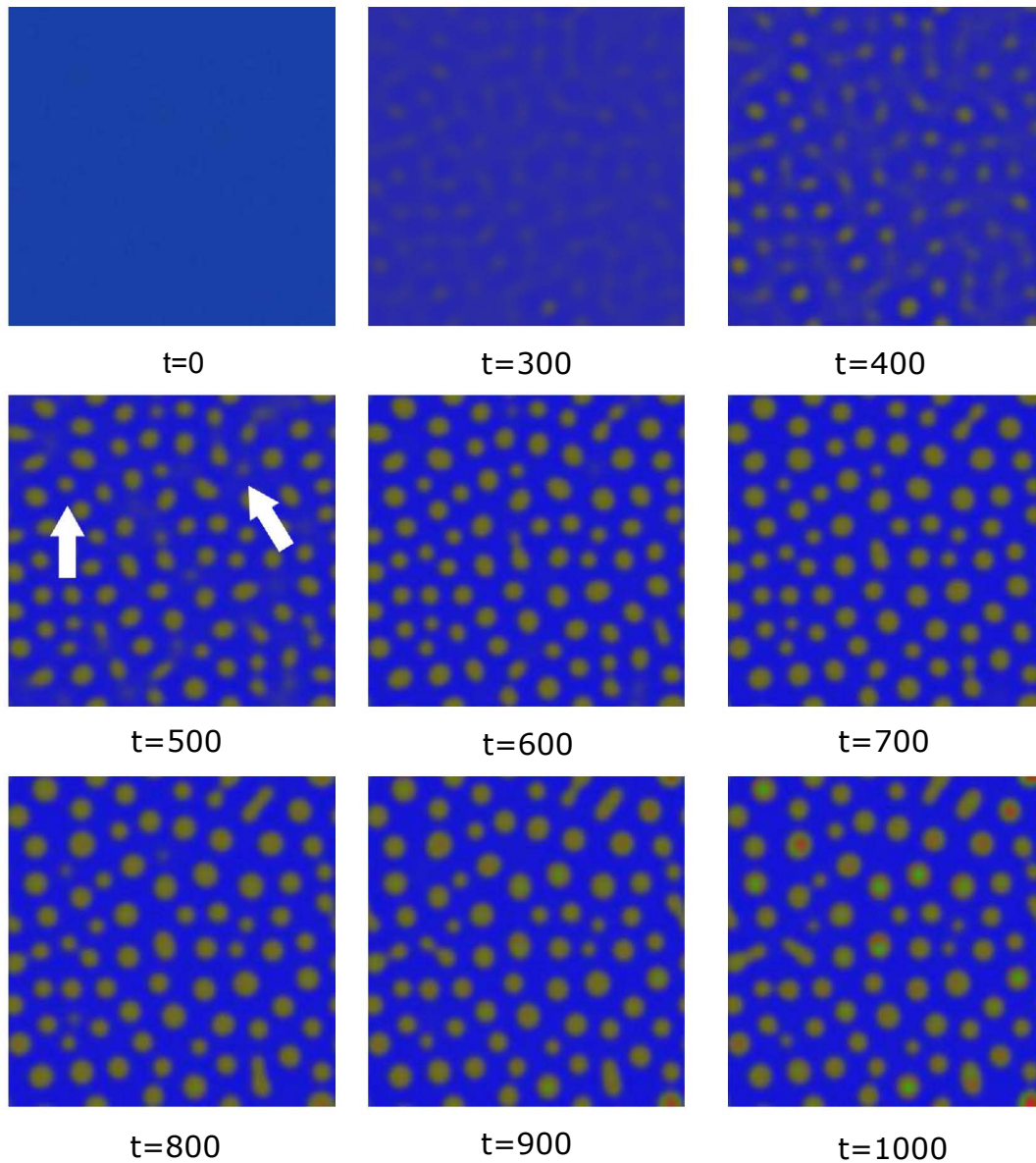


Figura 5.17: Representación de la evolución de la composición para el Caso 6. para  $t \gtrsim 900$  la existencia de tres fases es altamente probable.

Se observa también que el fenómeno de coalescencia ocurre con relativa facilidad. Un gran número de glóbulos medianos cercanos a gotas de mayor tamaño parecen coalescer, mostrándose como gotas de formas muy elongadas. Además, las gotas de mayor tamaño evolucionarán para después desdoblarse en dos fases ricas. Física-

mente, es factible que tal comportamiento sea resultado de una energía superficial que poco influye en la evolución del sistema, facilitando la coalescencia de gotas.

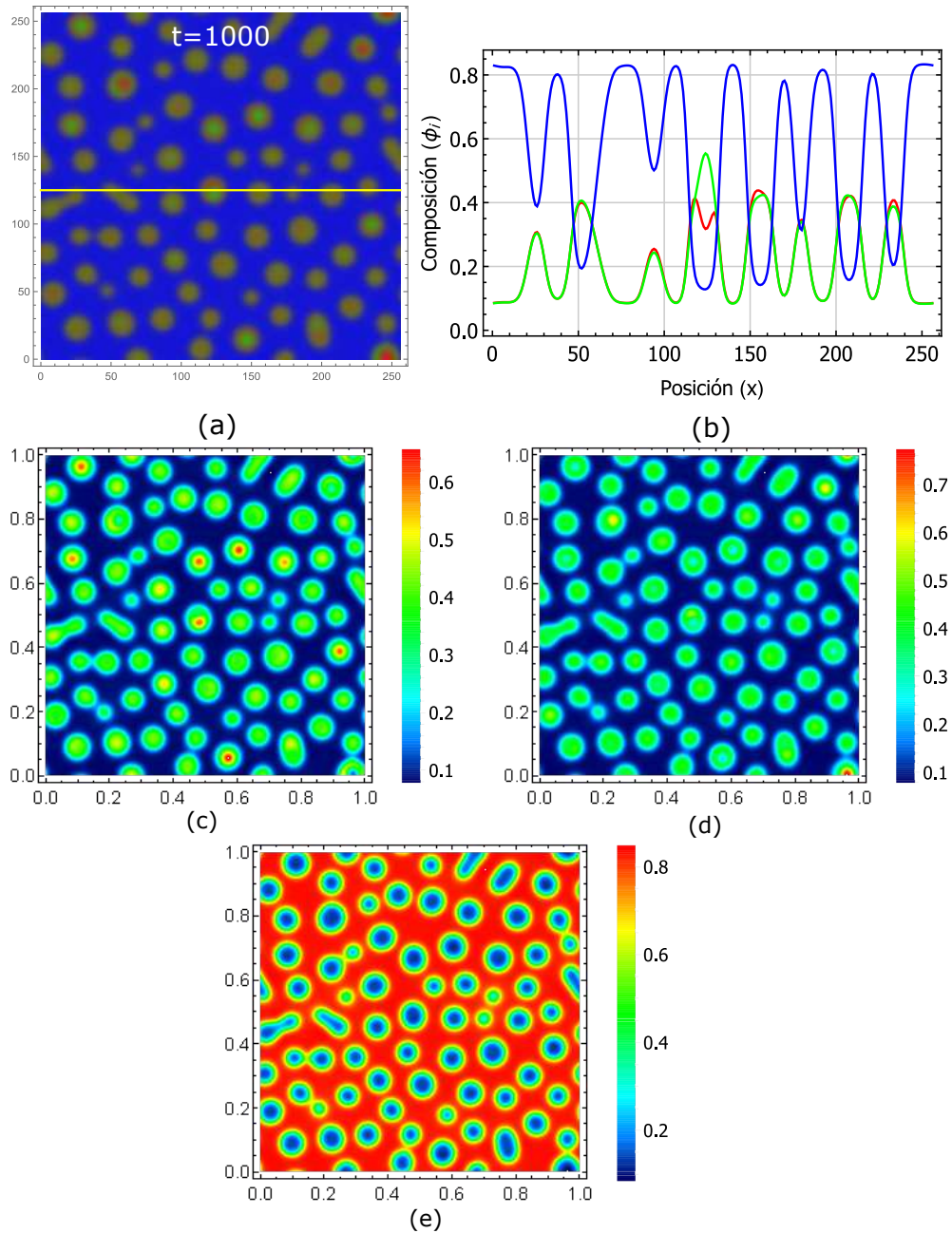


Figura 5.18: Mapas de los componentes para el Caso 6. (a) composición para  $t = 1000$ . (b) perfiles de composición para  $CO_2$  amina y  $H_2O$  sobre la ordenada 125. (c), (d) y (e) corresponden a los mapas de distribución de  $CO_2$  amina y  $H_2O$ .

La Figura 5.18 muestra la información equivalente respecto de las concentraciones en función de perfiles y mapas de los Casos anteriores. La primera Figura corresponde a una evolución de  $t = 1000$  con los perfiles en la ordenada 125. En la Fig. 5.18.b se puede observar que el comportamiento en la composición de la amina y  $CO_2$  difieren poco. Las trazas de ambos compuestos difieren apreciablemente, especialmente para la gota que muestra dos cuasi-hemisferios de fases distintas – localizada en coordenadas (125, 125) aproximadamente–: el inferior, rica en  $CO_2$  y el superior rica en amina.

### 5.1.7. Caso 7: Evolución al equilibrio. Región espinodal

El Caso 7 representa una solución en la que la suma de las fracciones de los compuestos  $CO_2$  y amina es igual a la del agua. En este Caso asigno la misma cantidad de  $CO_2$  y amina (por mol) aunque ahora la fracción de  $CO_2$  es cinco veces mayor que el Caso 5. Mi interés ahora es evaluar los efectos del agua en la separación de fases cuando la porción  $CO_2$ -amina no es despreciable. Los datos utilizados para este Caso se presentan en la Tabla 5.8. Nótese que la simulación se realizó con una precisión cuatro veces mejor y se estudió la evolución con un tiempo total de  $t = 6000$ .

Tabla 5.8: Valores de los parámetros utilizados en la simulación para el Caso 7

Caso	$\Lambda_{CO_2}, \Lambda_{MEA}, \Lambda_{H_2O}$	$\alpha$	$\theta$	$\theta_c$	$\kappa$	$c$	$t$	$\Delta t$	$nx$
7	(0.25, 0.25, 0.50)	1	0.3	1	1	3	6000	0.1	1024

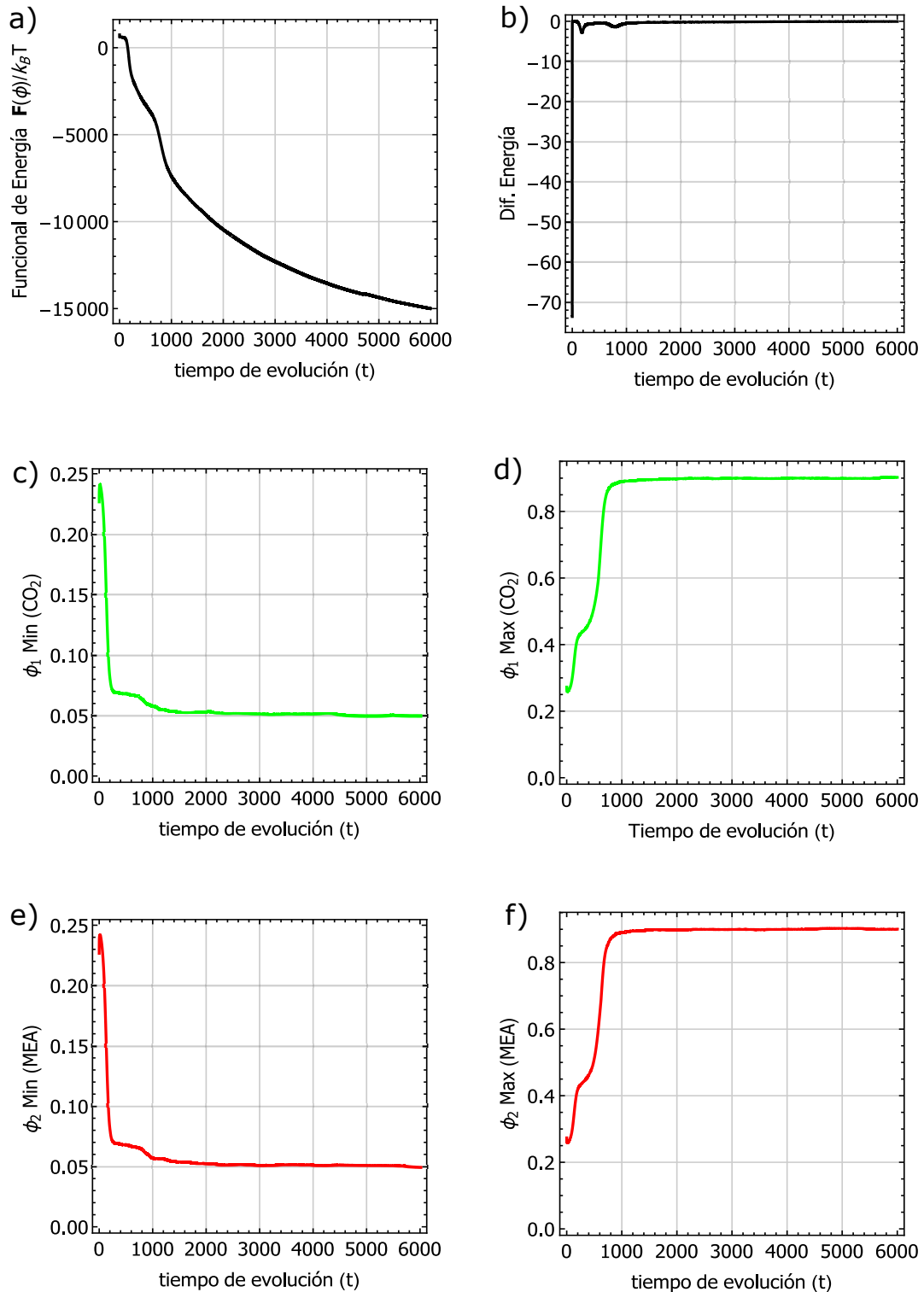


Figura 5.19: La evolución hacia el equilibrio para el Caso 7 de la energía y las composiciones globales. (a) muestra la evolución de la energía libre de Helmholtz y (b) la variación de ésta. las Figs. (c), (d), (e) y (f) muestran los valores de equilibrio de la concentración del primer y segundo componente ( $CO_2$  y  $MEA$  respectivamente) para las fases pobre –(c) y (e)– y fase rica –(d) y (f).



La Figura 5.19.a muestra dos escalones para la energía del sistema caracterizados por altas tasas de decremento; el primer escalón que ocurre en  $t \lesssim 300$  mientras que el segundo es cercano a  $t \approx 800$ . Estos dos cambios en la tasa de decremento se observan como dos picos en la Fig. 5.19.b, con una tasa de decremento esencialmente constante a partir de  $t \approx 1000$ .

Analizando las Figuras 5.19.c y 5.19.e, se observa la evolución de las fracciones de  $CO_2$  y  $MEA$  con cambios que coinciden con escalones observados en la curva de energía. Las Figuras 5.19.d y 5.19.f para la composición de la fase máxima global muestran cambios igualmente simultáneos con la energía. A partir de  $t \approx 1000$ , las composiciones en el mínimo y máximo global permanecen estacionarias para ambos componentes.

En la Figura 5.20, se muestra la evolución de un sistema con una conformación homogénea de una solución tri-componente para  $t = 0$ . Para  $500 \leq t \leq 1000$  se manifiesta una fase acuosa que coexiste con dos fases: una fase rica en amina y la tercera rica en  $CO_2$ . Nótese que inicialmente, la composición mesoscópica es de una fase rica en agua y la segunda de una mezcla rica en  $CO_2$  y  $MEA$ . A partir de ahora la evolución esencialmente muestra una estructura espinodal compleja. Esto es, una de las características de una estructura espinodal mesoscópica es la formación de lamelas de dos fases intercaladas de manera ordenada. Generalmente las lamelas corresponden a dos fases homogéneas. Esta característica confiere al material propiedades que no tienen ninguna de las dos fases individualmente.

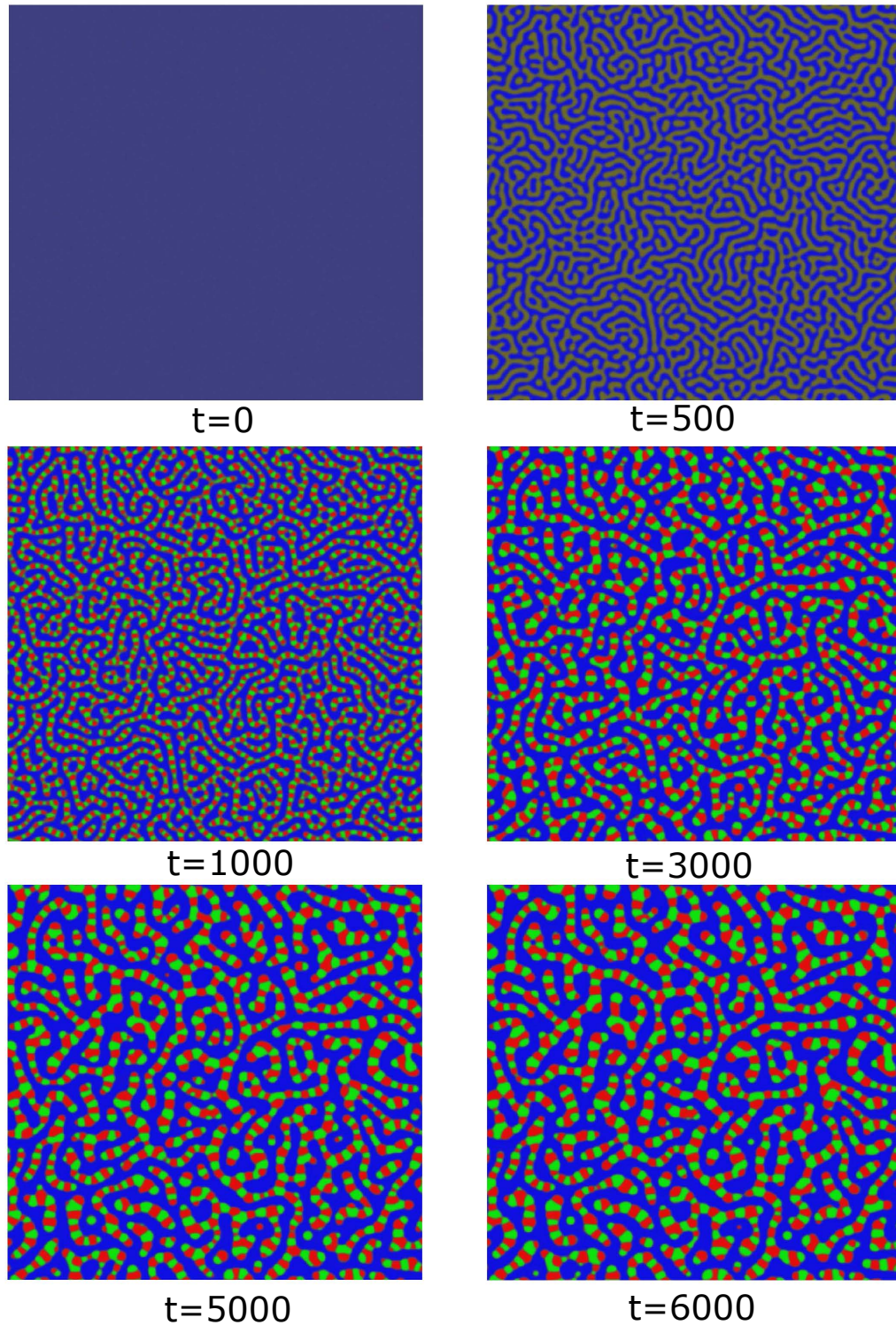


Figura 5.20: Evolución de las composiciones para el Caso 7. Partiendo de una fase homogénea e uniforme, para  $t \leq 500$  el sistema evoluciona claramente a dos fases –una fase acuosa y una fase rica en  $CO_2$  y  $MEA$ . La energía superficial debe ser significativa.

De ahí el alto interés industrial por preparar soluciones con tales características. A partir de  $t = 1000$ , la energía superficial podría ser menor, aunque también cambian las composiciones lo que dificulta determinar la dirección del cambio de tal energía.

Si bien de la Figura 5.19 es claro que las composiciones no se modifican sustancialmente, la energía aún continúa decreciendo. Este decremento aparenta estar relacionado con la Fig. 5.20 para tiempos  $t \geq 1000$ . Es decir, las lamelas se engrosan y a su vez las tres fases presentes modifican sus dominios.

La parte novedosa de este sistema espinodal es que ofrece la posibilidad de afinar las propiedades de la segunda lamela, variando las fases ricas en  $CO_2$  y  $MEA$ . Si bien estoy hablando de líquidos en este trabajo, es claro que este modelo sería de utilidad para sistemas de tres componentes en la industria de polímeros o de aleaciones.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Aplicando métodos de cambios de fase (Phase Fields), esta propuesta realiza un modelado (experimentos numéricos) del proceso de captura de  $CO_2$  mediante el uso de soluciones de aminas y agua. Se estudia mediante esta técnica la viabilidad de simular un proceso que en un futuro cercano tendría gran valor tecnológico para remover las grandes cantidades de gas carbónico que se emite en los procesos de combustión y que eventualmente terminan siendo un serio problema para el ecosistema de la tierra. Además, las simulaciones de captura de  $CO_2$  con (*MEA*) ofrece un amplio potencial para incorporar información experimental de la termodinámica de posibles soluciones, así como de muchos otros materiales adecuados para el mismo propósito. Esta tecnología de captura (recientemente propuesta para procesos industriales de post-combustión) podría ser de gran relevancia en un futuro cercano, pues es un proceso reversible, barato y fácilmente escalable que ha tenido experimentalmente mucho auge y desarrollo en los últimos años.

En general, los resultados numéricos aquí presentados incorporan un alto nivel

de detalle sobre la termodinámica de un sistema tri-componente, así como la coexistencia de hasta cuatro fases. La carencia de información experimental relevante es posiblemente ahora su mayor debilidad, pero tal condición podría resolverse en el corto plazo y entonces este modelo facilitaría tales tareas por su capacidad para simular un amplio espectro de posibles soluciones. También, los resultados propuestos aparentan ser una buena representación del fenómeno de captura estudiado, especialmente cuando la fracción volumétrica de la amina (MEA) es elevada y cuando la fracción volumétrica del  $CO_2$  es la fracción menor. En suma, este primer paso —por aplicar la técnica de campos de fase para simular sistemas con hasta cuatro fases y tres componentes— ofrece no solamente un herramienta de análisis para la captura de  $CO_2$ , sino que es aplicable a otras ramas como la metalurgia e incluso en la rama de la medicina.

En este trabajo reporto un análisis amplio del espacio paramétrico, con una serie de casos de diversos sistemas, modificando varios de los parámetros —como el tamaño de paso de la evolución, el tamaño de la malla de simulación, el tiempo de evolución para determinar es estado de equilibrio final—entre otros, así como algunas variables termodinámicas como la composición de la mezcla, la densidad de energía de la interfaz, todo ello para validar la relación de causa-efecto de las hipótesis físicas y los resultados observados en un modelo formal aunque a primer vista relativamente complejo. En este proceso me fue posible observar y comparar los efectos que tendrían sobre el sistema, la diversidad de fases que pueden presentarse, así como

la amplia variedad de aplicaciones posibles en sistemas múltiples con soluciones de polímeros, aleaciones metálicas, así como separación de fármacos con un alto valor para la medicina genética como son la preparación de anticuerpos monoclonales.

Al aumentar el valor del coeficiente de densidad de la energía interfacial ( $\kappa$ ), la energía superficial global aumenta (como puede observarse de las imágenes espaciales de la evolución de la solución; e. g., Fig. 5.8 ) con un concomitante adelgazamiento de la región interfacial, favoreciendo una segunda fase que espacialmente es menos densa pues se penaliza la generación de superficie. Por el contrario, si el término ( $\kappa$ ) disminuye, la energía asociado a la separación de fases decrece lo que favorece a una mayor interacción entre los dominios, pudiéndose observar rápidamente la coalescencia entre gotas.

El efecto de reducir el tamaño de malla es un aumento en la precisión de las simulaciones, especialmente se puede describir la región interfacial con un número de nodos mayor, lo que conduce una reducción del grosor de la interfaz, que no debiera influir en el cálculo de la energía interfacial. Estos resultados deberán corroborarse considerando las entalpías de mezcla para cada par de componentes de la mezcla. No se conoce esta información a la fecha, y por tanto sólo presento la información de las simulaciones.

La variación del tiempo de evolución  $t_e$  se llevó a cabo para evaluar si el sistema llega a un estado termodinámico estacionario. Héctor Ceniceros [17] sugiere que para alcanzar los estados de equilibrio se requiere de un malla fina con un avance del

paso igualmente fino para capturar adecuadamente la región interfacial. Lo anterior implica que el número total de pasos para la evolución también deberá de aumentarse simultáneamente, pues de otra manera el estado de equilibrio podría no ser el correcto.

Los diferentes Casos analizan también cambios en las fracciones de los componentes, ello con el propósito de estudiar los efectos de diferentes fracciones de los componentes para el proceso de separación de las fases. Los resultados de la simulación presentados permitieron obtener varios perfiles de concentración alrededor de algunos glóbulos de relevancia, en donde fue posible observar múltiples microestructuras. Se observa que para una mezcla de tres componentes es posible observar la coexistencia de hasta cuatro fases como dice la regla de fases de Gibbs.

Las simulaciones también me permiten sugerir cómo ocurren los procesos de coalescencia, o evanescencia de fases. También se documentan casos relativos a un proceso de maduración de Oswald. En estos casos la “técnica de captura” puede representarse como un proceso asociada a un incremento de la concentración de  $CO_2$  en la amina a costa de una disminución de  $CO_2$  en el agua, modelado como un encapsulamiento por parte de la amina (*MEA*).

# Capítulo 7

## Trabajo futuro

En este trabajo se sientan las bases para el estudio de soluciones agua-amina- $CO_2$ , mediante técnicas numéricas. Los trabajos futuros deberán complementarse con información experimental, especialmente respecto de las entalpías de solución para parejas de componentes, así como de sus respectivos volúmenes (molar) en las fases presentes, entre otros posibles coeficientes. Si bien, mi trabajo es una primera aproximación a un problema complejo, sólo me resta invitar a otros para realizar modificaciones, extensiones o mejoras del algoritmo, implementando el proceso de reacciones químicas entre los componentes, incluyendo datos experimentales y el acoplamiento de la ecuación de Navier-Stokes (Modelo H). Todo ello con el fin de ofrecer un modelo que de manera más realista modela el proceso de captura de  $CO_2$  mediante aminas acuosas y de la dinámica de un flujo bifásico. Así, este modelo pudiera convertirse en una herramienta de gran utilidad para laboratorios e industria como una de las opciones de mitigación para la estabilización y posterior reducción de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero.





# Bibliografía

- [1] Berkeley Earth.org. Global temperature report for 2017.  
<http://berkeleyearth.org/global-temperatures-2017/>.
- [2] Rebecca Lindsey. Climate change: atmospheric carbon dioxide. *NOAA*, 2018.
- [3] Engineering National Academies of Sciences and Medicine. *Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda*. The National Academies Press, Washington, DC, 2019.
- [4] J. D. van der Waals. The thermodynamic theory of capillarity flow under the hypothesis of a continuous variation of density (in dutch). *Verhandel/Konink. Akad. Weten.*, 1893.
- [5] Wheeler A. A., Boettinger W. J., and McFadden G. B. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys. *Phys. Rev. A*, 45:7424–7439, May 1992.
- [6] Cogswell Daniel A. and Carter W. Craig. Thermodynamic phase-field model for microstructure with multiple components and phases: The possibility of

- metastable phases. *Phys. Rev. E*, 83:061602, Jun 2011.
- [7] Fuzhen Zhang. *The Schur complement and its applications*. Springer, 2005.
- [8] Metz Bert, Davidson Ogunlade, de Coninck Heleen, Manuela Loos, and Leo Meyer. Ipcc special report on carbon dioxide capture and storage. *Policy Stud.*, 01 2005.
- [9] Organización meteorológica Mundial. Boletín de la omm sobre los gases de efecto invernadero. Technical Report 13, Organización meteorológica Mundial, 2017.
- [10] H. Damon Matthews, Nathan P. Gillett, Peter A. Stott, and Kirsten Zickfeld. The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions. *Nature*, 459:829–832, 2009.
- [11] United Nations Framework. Convention on climate change (2015) cop 21 climate agreement (unfccc, paris). *Available at unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf*, 2015.
- [12] Intergovernmental Panel on Climate Change. Global warming of 1.5 °c. *ipcc*, 2018.
- [13] Kangkang Li, Ashleigh Cousins, Paul Feron Hai Yu, and Weiliang Luo & Jian Chen Moses Tade. Systematic study of aqueous monoethanolamine-based

- co2 capture process: model development and process improvement. *Energy Science and Engineering*, 2007.
- [14] Schuur E. A. G., McGuire A. D., Schädel C., Grosse G., Harden J. W., Hayes D. J., Hugelius G., Koven C. D., Kuhry P., Lawrence D. M., Natali S. M., Olefeldt D., Romanovsky V. E., Schaefer K., Turetsky M. R., and Vonk J. E. Treat C. C. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*, 520:171, 2015.
- [15] Allen S.M. Spinodal decomposition. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 8761 – 8764. Elsevier, Oxford, 2001.
- [16] David N. Sibley, Andreas Nold, and Seram Kalliadasis. Unifying binary fluid diffuse-interface models in the sharp-interface limit. *Fluid Mechanics*, 2013.
- [17] V.E. Badalassi, H.D. Ceniceros, and S. Banerjee. Computation of multiphase systems with phase field models. *Journal of Computational Physics*, 190(2):371 – 397, 2003.
- [18] Korteweg D.J. Sur la forme que prennent les équations du mouvement si l'on tient compte de forces capillaires causées par les variations de densité considérables mais discontinues et sur la théorie de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité. *Arch. Neerl. Sci. Exactes.*, 1901.
- [19] Callen Herbert B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, 1985.

- [20] Cahn John W. and Hilliard John E. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [21] Morral J.E and Cahn J.W. Spinodal decomposition in ternary systems. *Acta Metallurgica*, 19(10):1037 – 1045, 1971.
- [22] Jacqmin David. Calculation of two-phase navier–stokes flows using phase-field modeling. *Journal of Computational Physics*, 155(1):96 – 127, 1999.
- [23] D. Jacqmin. Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface. *J. Fluid Mech.*, 2000.
- [24] Ge Yang and Fan Liang-Shih. *3-D Direct Numerical Simulation of Gas–Liquid and Gas–Liquid–Solid Flow Systems Using the Level-Set and Immersed-Boundary Methods*, volume 31, pages 1–63. 12 2006.
- [25] Khatavkar V. V., Anderson P. D., Duineveld P. C., and H. E. H. Meijer. Diffuse-interface modelling of droplet impact. *Journal of Fluid Mechanics*, 581:97–127, 2007.
- [26] Ding Hang and Spelt Peter D. M. Wetting condition in diffuse interface simulations of contact line motion. *Phys. Rev. E*, 75:046708, Apr 2007.
- [27] Yue Pengtao, Zhou Chunfeng, and Feng James J. Sharp-interface limit of the cahn–hilliard model for moving contact lines. *Journal of Fluid Mechanics*, 645:279–294, 2010.

- [28] Magaletti Francesco, Picano Francesco, Chinappi Mauro, L Marino, and C Casciola. The sharp-interface limit of the cahn–hilliard/navier–stokes model for binary fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 714:95–126, 01 2013.
- [29] Tavakoli Rouhollah. Unconditionally energy stable time stepping scheme for cahn–morrall equation: Application to multi-component spinodal decomposition and optimal space tiling. *Journal of Computational Physics*, 304:441 – 464, 2016.
- [30] Flessa Heiner, Rodionov Andrej, Guggenberger Georg, Fuchs Hans, Magdon Paul, Shibistova Olga, Zrazhevskaya Galina, Mikheyeva Natalia, A. Kasansky Oleg, and Blodau Christian. Landscape controls of ch4 fluxes in a siberian catchment of the forest tundra ecotone in northern siberia. *Global Change Biology*, 14:2040 – 2056, 05 2008.
- [31] Sychev V.V. *Complex Thermodynamic Systems*. Studies in Soviet Science. Springer US, 1973.
- [32] Sheng Ping and Priestley E. B. *The Landau-de Gennes Theory of Liquid Crystal Phase Transitions*, chapter 10, pages 143–201. Springer US, Boston, MA, 1975.
- [33] Hohenberg P. C. and Halperin B. I. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 49:435–479, Jul 1977.
- [34] Eyre David J. Unconditionally gradient stable time marching the cahn-hilliard equation. *MRS Proceedings*, 529:39, 1998.

- [35] Yousef Saad. *Iterative methods for sparse linear systems*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2 edition, 2003.
- [36] National Energy Technology Laboratory. Carbon sequestration technology roadmap and program plan (2007). *U.S. Department of Energy*, 2015.
- [37] Morro A. Phase-field models for fluid mixtures. *Mathematical and Computer Modelling*, 2007.
- [38] Steven J Davis and Robert H Socolow. Commitment accounting of co2 emissions. *IOP Science*, 2014.
- [39] Bronson W. Griscom and Joseph Fargione et al. Natural climate solutions. *PNAS*, 2017.
- [40] Junseok Kim. Phase field computations for ternary fluid flows. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 2007.
- [41] et al. Tin Wei. Developed and developing world responsibilities for historical climate change and co2 mitigation. *PNAS*, 2012.
- [42] Barth J. Timothy, Tony Chan F., and Wei-Pai Tang. A parallel non-overlapping domain-decomposition algorithm for compressible fluid flow problems on triangulated domains. *AMS Contemporary Mathematics Series*, 218, 02 1998.
- [43] Clavijo S.P., Sarmiento A.F., Espath L.F.R., Dalcin L., Cortes A.M.A., and Calo V.M. Reactive n-species cahn–hilliard system: A thermodynamically-

- consistent model for reversible chemical reactions. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 350:143 – 154, 2019.
- [44] Levelt Sengers Johanna and H. M. Levelt Antonius. Diederik Korteweg, pioneer of criticality. *Physics Today - PHYS TODAY*, 55, 12 2002.
- [45] Matt Elsey and Benedikt Wirth. A simple and efficient scheme for phase field crystal simulation. *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 47(5):1413–1432, 2013.
- [46] Kim Junseok. Phase-field models for multi-component fluid flows. *Communications in Computational Physics*, 12(3), 2012.
- [47] Eyre David. An unconditionally stable one-step scheme for gradient systems. *MRS Proceedings*, 04 1997.
- [48] Petrishcheva E. and Abart R. Exsolution by spinodal decomposition in multi-component mineral solutions. *Acta Materialia*, 60(15):5481 – 5493, 2012.
- [49] Nauman E. Bruce and Qiwei He David. Nonlinear diffusion and phase separation. *Chemical Engineering Science*, 56(6):1999 – 2018, 2001.
- [50] Nauman E. B. and Nitash P. Balsara. Phase equilibria and the Landau—Ginzburg functional. *Fluid Phase Equilibria*, 45(2):229 – 250, 1989.
- [51] Luis Patricia. Use of monoethanolamine (MEA) for CO<sub>2</sub> capture in a global scenario: Consequences and alternatives. *Desalination*, 380:93 – 99, 2016.



- [52] Leonid Zhigilei. Introduction to atomistic simulations. *University of Virginia*, MSE 4270/6270, 2000.
- [53] Qing Xu and Gary Rochelle. Total pressure and co<sub>2</sub> solubility at high temperature in aqueous amines. *Energy Procedia*, 4:117 – 124, 2011. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
- [54] Blodau Christian, Rees Rainer, Flessa Heiner, Rodionov Andrej, Guggenberger Georg, Knorr Klaus-Holger, Shibistova Olga, Zrazhevskaya Galina, Mikheeva Natalia, and OA Kasansky. A snapshot of co<sub>2</sub> and ch<sub>4</sub> evolution in a thermokarst pond near igarka, northern siberia. *Journal of Geophysical Research*, 113:G3, 09 2008.
- [55] Gibbs Richard E. and Van Ness Hendrick C. Vapor-liquid equilibria from total-pressure measurements. a new apparatus. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 08 1972.
- [56] Dielsi David P., Patel Rohit B., Abbott Michael M., and Van Ness Hendrick C. Excess thermodynamic functions for ternary systems. 3. total pressure data and ge for acetone-acetonitrile-methyl acetate at 50° c. *Journal of Chemical and Engineering Data - J Chem Eng Data*, 23, 07 1978.

# Apéndice A

## Captura y almacenamiento de $CO_2$

La captura y almacenamiento de  $CO_2$  (*CCS*) es una tecnología que puede capturar hasta el 90% de las emisiones de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), producidas por el uso de combustibles fósiles, en la generación de electricidad y en los procesos industriales. Su objetivo principal es evitar que el dióxido de carbono ingrese a la atmósfera.

La captura y almacenamiento de  $CO_2$  (*CCS*) consta de tres partes: (a) Captura el dióxido de carbono, (b) transporte del dióxido de carbono y (c) almacenamiento de las emisiones de dióxido de carbono, pudiendo ser bajo tierra o en formaciones de acuíferos salinos profundos. Los sistemas de captura de  $CO_2$  se puede llevar a cabo mediante uno de los tres métodos siguientes Fig. A.1:

1. *Pre-combustión*: Un sistema de precombustión implica la conversión de combustible sólido, líquido o gaseoso en una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono usando algún proceso, como la gasificación o el reformado. El hidrógeno

producido por estos procesos puede usarse para la producción de electricidad, además, se espera que en el futuro pueda utilizarse como combustible para los automóviles y como modo de calefacción para los hogares, esto con emisiones casi nulas.

2. *Post-combustión*. Consiste en la captura de dióxido de carbono, después de la combustión. Este proceso es conceptualmente el esquema más simple para controlar las emisiones de carbono. Dicho esquema consiste en agregar una planta que capture y elimine el dióxido de carbono de los gases de combustión, antes de que se liberen a la atmósfera.

La eficiencia de la captura de dióxido de carbono depende de la concentración de dióxido de carbono dentro de los gases de combustión. Para una caldera de carbón típica, la concentración es normalmente entre el 12 % y el 14 % del gas de combustión por volumen. Los mejores solventes para capturar  $CO_2$ , son las aminas, principalmente la (monoetanolamina *MEA*).

3. *Oxicombustión*: En el proceso de combustión de oxicombustible, el oxígeno requerido se separa del aire antes de la combustión y el combustible se quema con oxígeno puro o en oxígeno diluido con gas de combustión reciclado, en lugar de aire. Esta atmósfera rica en oxígeno y libre de nitrógenos da como resultado gases de combustión finales que consisten principalmente en  $CO_2$  y  $H_2O$ , lo que produce una corriente de  $CO_2$  más concentrada que facilita la

purificación.

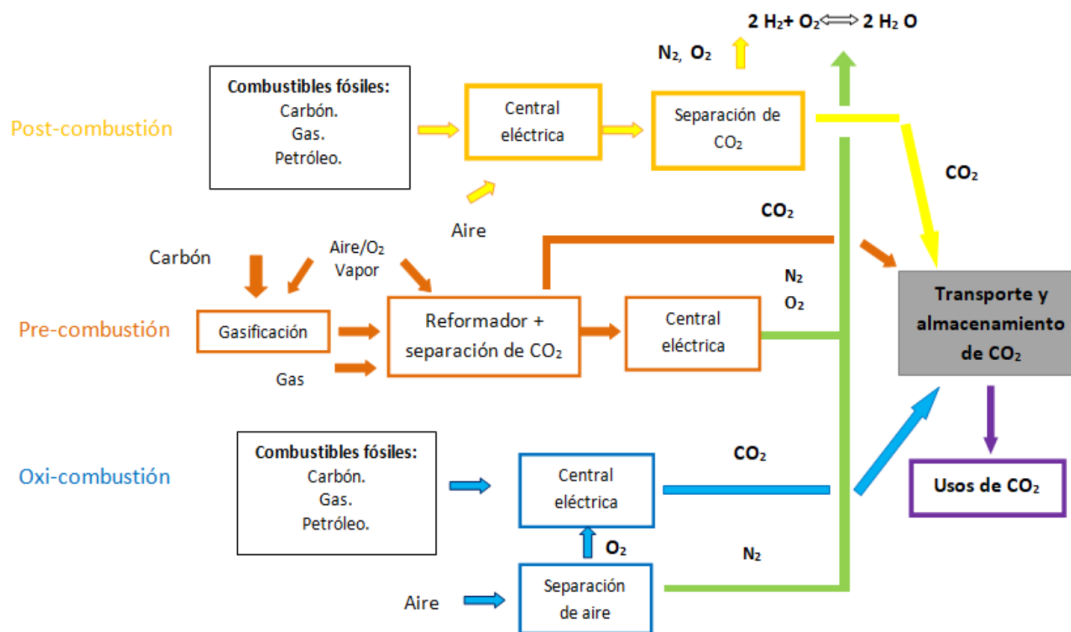


Figura A.1: Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>. Figura tomada y modificada de [36].

## Monoetanolamina (MEA)

La monoetanolamina ( $C_2H_7NO$ ) es un compuesto orgánico que es tanto una amina primaria, (debido a un grupo amino en su molécula) como un alcohol primario (debido a un grupo hidroxilo); se produce a partir de la reacción de amoníaco con óxido de de etileno, ambos productos químicos son económicos, siendo así una de las etanolaminas más económicas en el mercado.

A continuación se muestra la estructura química de este compuesto.

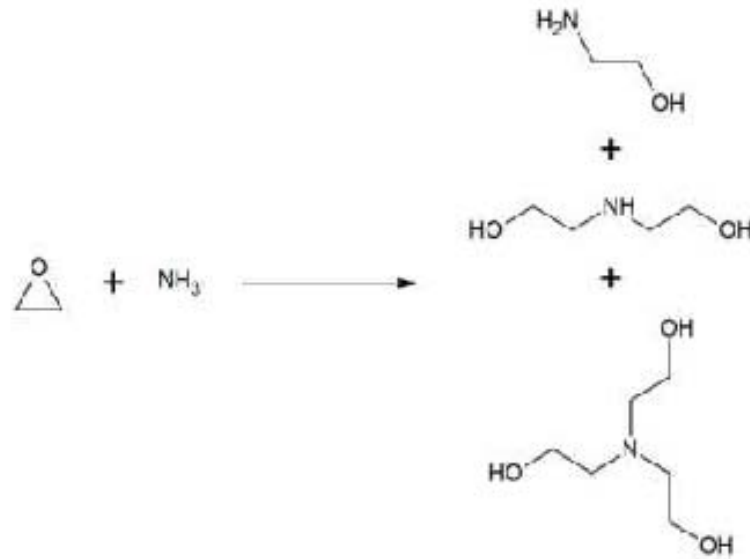


Figura A.2: La monoetanolamina se produce a través de la reacción del óxido de etileno con amoníaco acuoso. Los productos secundarios son dietanolamina y trietanolamina.

La monoetanolamina presenta un carácter alcalino mayor, en comparación a las otras aminas, razón por la que reacciona con rápidamente con gases ácidos. Sin embargo este hecho puede generar un problema dentro del proceso, debido a que la amina no es selectiva entre el sulfuro de hidrógeno  $H_2S$  y el  $CO_2$  pudiendo capturar cualquiera de estos dos gases ácidos. Por ello es apropiada para la eliminación de  $H_2S$  y  $CO_2$  cuando se encuentran en baja concentración en el gas y cuando no existan contaminantes minoritarios.

Varias investigaciones sobre la captura de  $CO_2$  se centran en la optimización de la absorción de  $CO_2$  utilizando aminas (principalmente monoetanolamina-MEA) para minimizar el consumo de energía de este proceso de gran consumo energético y mejorar la eficiencia de absorción.

# Apéndice B

## Modelos secundarios

En esta sección se presentan dos modelos que fueron implementados numéricamente en este trabajo.

### B.1. Modelo Naumann

#### B.1.1. Predicción morfológica para sistemas ternarios a través de descomposición espinodal

Partiendo del funcional de Ginzburg-Landau y de la energía libre de Helmholtz.

$$F[\phi] = \int F dx = \int_{\Omega} \left[ f(\phi) + \frac{1}{2} \kappa_0 \|\nabla\phi\|^2 \right] dx \quad (\text{B.1})$$

Se considera una generalización multicomponente de la ecuación B.1, suponemos tres componentes A, B y C totalmente miscibles.

$$F_{total} = \int \int \int_v F(a, b, c, \nabla a, \nabla b, \nabla c) dv \quad (\text{B.2})$$

Entonces, una función general de  $F[\phi]$  en la ecuación de energía libre es:

$$\begin{aligned}
F(a, b, c) = & f(a, b, c) + \frac{k_{aa}}{2} \|\nabla a\|^2 + \frac{k_{bb}}{2} \|\nabla b\|^2 + \frac{k_{cc}}{2} \|\nabla c\|^2 \\
& + k_{ab} \nabla a \cdot \nabla b + k_{ac} \nabla a \cdot \nabla c + k_{bc} \nabla b \cdot \nabla c
\end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Donde la expresión  $f(a, b, c)$  es la densidad de energía libre por partícula para los estados uniformes del sistema asociada con un elemento de la misma temperatura, presión y composición en un sistema homogéneo y  $k$  son parámetros de energía de gradiente según la formulación de Cahn y Hilliard. En donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las fracciones molares de los componentes A, B y C respectivamente.

En la cual se cumple la condición de cerradura

$$a + b + c = 1 \quad (\text{B.4})$$

Al sustituir Ec. B.4 en la ecuación de la energía libre B.3 se reduce a :

$$F(a, b, c) = f(a, b, c) + \frac{k_{aa}}{2} \|\nabla a\|^2 + k_{ab} \nabla a \cdot \nabla b + \frac{k_{bb}}{2} \|\nabla b\|^2 \quad (\text{B.5})$$

De esta manera, la energía de bulto se obtiene de:

$$f(a, b) = kT (a \ln a + b \ln b + c \ln c) + \chi_a bc + \chi_b ca + \chi_c ab \quad (\text{B.6})$$

La cual corresponde a una *solución regular*. Una solución regular es aquella en la cual la entropía de la mezcla es igual a la de una solución ideal con la misma

composición sin cambiar el volumen total y su comportamiento difiere del de una solución ideal con la misma composición, debido a la mezcla aleatoria sin interacciones específicas fuertes.

Los coeficientes  $\chi$  son parámetros entálpicos de interacciones binarias y son función de la temperatura, la descomposición espinodal será posible si  $\chi > 2$ , a su vez  $\kappa$  es un parámetro del gradiente de energía y son función de temperatura y composición.

Se hará el uso del método de Nauman y Balsaral, en la ecuación B.2 para definir una energía variacional libre la cual es expresada como :

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial a}\right)_{b,c} = \left(\frac{\partial F_{total}}{\partial a}\right)_{b,c} = \left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_{b,c,\nabla a,\nabla b,\nabla c} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial \nabla a}\right)_{a,b,c,\nabla a,\nabla b,\nabla c} \quad (\text{B.7})$$

Y se obtienen con ecuaciones similares para  $\partial\Psi/\partial b$  y  $\partial\Psi/\partial c$ .

En dónde:

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \kappa_B T (1 + \ln(a)) + \chi_b c + \chi_c b \quad (\text{B.8})$$

$$= \kappa_B T (1 + \ln(a)) + \chi_b (1 - a - b) + \chi_c b \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \kappa_B T (1 + \ln(b)) + \chi_a c + \chi_c a \quad (\text{B.10})$$

$$= \kappa_B T (1 + \ln(b)) + \chi_a (1 - a - b) + \chi_c a \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \kappa_B T (1 + \ln(c)) + \chi_a b + \chi_b a \quad (\text{B.12})$$

$$= \kappa_B T (1 + \ln(1 - a - b)) + \chi_a b + \chi_b a \quad (\text{B.13})$$



Se identificará la derivada variacional con el *potencial químico* de los componentes.

$$\mu_\alpha = \frac{\partial F}{\partial n_\alpha} \text{ en donde } \alpha = A, B, C, \dots \quad (\text{B.14})$$

Dicho lo anterior, el potencial químico generalizado se definido como:

$$\mu_a = \Psi + (b + c) \left( \frac{\partial \Psi}{\partial a} \right)_{b,c} - b \left( \frac{\partial \Psi}{\partial b} \right)_{a,c} \quad (\text{B.15})$$

se utilizan ecuaciones similares para obtener  $\mu_b$  y  $\mu_c$ .

$$\mu_a = \frac{\partial f}{\partial a} - \kappa_{aa} \nabla^2 a - \kappa_{ab} \nabla^2 b \quad (\text{B.16})$$

$$\mu_b = \frac{\partial f}{\partial b} - \kappa_{ab} \nabla^2 a - \kappa_{bb} \nabla^2 b \quad (\text{B.17})$$

$$\mu_c = \frac{\partial f}{\partial c} \quad (\text{B.18})$$

La energía variacional libre y los potenciales químicos generalizados son funciones de equilibrio de estado. En una situación de no equilibrio, los gradientes del potencial químico generalizado proporcionan la fuerza motriz para la difusión.

Las diferencias de los potenciales químicos son evaluados usando la ecuación

B.15.

$$\begin{aligned}
\mu_A - \mu_B &= \frac{\partial \Psi}{\partial a} - \frac{\partial \Psi}{\partial b} \\
\mu_A - \mu_C &= \frac{\partial \Psi}{\partial a} - \frac{\partial \Psi}{\partial c} \\
\mu_B - \mu_C &= \frac{\partial \Psi}{\partial b} - \frac{\partial \Psi}{\partial c}
\end{aligned} \tag{B.19}$$

Estas diferencias son definidas bajo condiciones de no equilibrio.

Para descomposición espinodal en condiciones isotérmicas, la ecuación B.19 se convierte en: .

$$\mu_a - \mu_b = \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial b} - (\kappa_{aa} - \kappa_{bb}) \nabla^2 a - (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) \nabla^2 b \tag{B.20}$$

$$\mu_b - \mu_a = \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial a} + (\kappa_{aa} - \kappa_{bb}) \nabla^2 a + (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) \nabla^2 b \tag{B.21}$$

$$\mu_a - \mu_c = \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial c} - \kappa_{aa} \nabla^2 a - \kappa_{ab} \nabla^2 b \tag{B.22}$$

$$\mu_b - \mu_c = \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial c} - \kappa_{ab} \nabla^2 a - \kappa_{bb} \nabla^2 b \tag{B.23}$$

Ahora se procederá a calcular los gradientes del potencial químico.

$$\nabla (\mu_a - \mu_b) = \nabla \left[ \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial b} - (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla^2 a - (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) \nabla^2 b \right] \quad (\text{B.24})$$

$$= \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial b} \right) - (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla (\nabla^2 a) - (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) \nabla (\nabla^2 b)$$

$$\nabla (\mu_b - \mu_a) = \nabla \left[ \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial a} + (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla^2 a + (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) \nabla^2 b \right] \quad (\text{B.25})$$

$$= \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial a} \right) + (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla (\nabla^2 a) + (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) \nabla (\nabla^2 b)$$

$$\nabla (\mu_a - \mu_c) = \nabla \left[ \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial c} - \kappa_{aa} \nabla^2 a - \kappa_{ab} \nabla^2 b \right] \quad (\text{B.26})$$

$$= \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial c} \right) - \kappa_{aa} \nabla (\nabla^2 a) - \kappa_{ab} \nabla (\nabla^2 b)$$

$$\nabla (\mu_b - \mu_c) = \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial c} - \kappa_{ab} \nabla^2 a - \kappa_{bb} \nabla^2 b \quad (\text{B.27})$$

$$\nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial c} \right) - \kappa_{ab} \nabla (\nabla^2 a) - \kappa_{bb} \nabla (\nabla^2 b)$$

Los términos del gradiente deberían dar una contribución positiva para direcciones arbitrarias de  $\nabla a$  y  $\nabla b$ . Esto implica las siguientes restricciones:

$$\kappa_{aa} > 0 \quad \kappa_{bb} > 0 \quad (\kappa_{ab})^2 < \kappa_{aa} \kappa_{bb} \quad (\text{B.28})$$

En esta formulación se supone que  $\kappa$  es una función solamente de  $a$  y  $b$ .

La evolución de  $a$  y  $b$  se obtienen de la función convectiva de la ecuación de Cahn-Hilliard, la cual fue desarrollada inicialmente para describir la separación de fases en un sistema de dos componentes. Las siguientes ecuaciones son resueltas numéricamente después de obtener la expresión de la energía libre B.5 y los coeficientes de movilidad sean especificados.

Para el componente  $a$  tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} = & \nabla \cdot a \left[ (M_{ab} b + M_{ac} c) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) - M_{ab} b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right. \\ & - M_{ac} c \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial c} \right) + (M_{ab} b (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) - M_{ac} c \kappa_{aa}) \nabla (\nabla^2 a) \\ & \left. + (M_{ab} b (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) - M_{ac} c \kappa_{ab}) \nabla (\nabla^2 b) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

Bajo el mismo procedimiento para el componente  $b$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial b}{\partial t} = & \nabla \cdot b \left[ -M_{ab} a \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) + (M_{ab} a + M_{bc} c) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right. \\ & - M_{bc} c \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial c} \right) + [M_{ab} a (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) - M_{bc} c \kappa_{ab}] \nabla (\nabla^2 a) \\ & \left. + [M_{ab} a (\kappa_{ab} - \kappa_{bb}) - M_{bc} c \kappa_{bb}] \nabla (\nabla^2 b) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Donde

$$M_{ab} = M_{bc} = M_{ac} = \text{constante}$$

Lo cual implica una simplificación substancial a la ecuación gobernante, físicamente modificar la movilidad sería aumentar la temperatura. Y similarmente para el componente  $C$ , pero está no provee nueva información.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [-M_{ab} a c \nabla \mu_a - M_{bc} b c \nabla \mu_b]$$

Despreciando la dependencia de  $k$  es equivalente a ignorar los componentes entrópicos y es justificado con el peso molecular, los componentes de  $k$  se obtienen de la siguiente manera:

$$\kappa_{aa} = \frac{2\chi_b}{3} \quad (\text{B.31})$$

$$\kappa_{bb} = \frac{2\chi_a}{3} \quad (\text{B.32})$$

$$\kappa_{ab} = \frac{\chi_a + \chi_b - \chi_c}{3} \quad (\text{B.33})$$

## B.2. Modelo Petrischeva

### B.2.1. Descomposición espinodal en sistemas con multicomponentes

Energía:

$$G = f(a, b) + \frac{\kappa_{aa}}{2} (\nabla a)^2 + \kappa_{ab} \nabla a \nabla b + \frac{\kappa_{bb}}{2} (\nabla b)^2 \quad (\text{B.34})$$

Densidad de energía libre:

$$f(a, b) = kT (a \ln a + b \ln b + c \ln c + \chi_a b c + \chi_b c a + \chi_c a b) \quad (\text{B.35})$$

Condición de cerradura:

$$a + b + c = 1 \quad (\text{B.36})$$

Potenciales químicos:

$$\mu_a = \frac{\partial f}{\partial a} - \kappa_{aa} \nabla^2 a - \kappa_{ab} \nabla^2 b \quad (\text{B.37})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial a} = & \kappa_B T [-b \chi_a - a \chi_b + (1 - a - b) \chi_b + b \chi_c + \log(a) \\ & - \log(1 - a - b)] \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

$$\mu_b = \frac{\partial f}{\partial b} - \kappa_{ab} \nabla^2 a - \kappa_{bb} \nabla^2 b \quad (\text{B.39})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial b} &= \kappa_B T [(1 - a - b) \chi_a - b\chi_a - a\chi_b + a\chi_c - \log(1 - a - b) \\ &\quad + \log(b)] \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

Ecuaciones gobernantes:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \nabla \cdot [M_{ab} a b \nabla (\mu_a - \mu_b) + M_{ac} a c \nabla \mu_a] \quad (\text{B.41})$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = \nabla \cdot [M_{ab} a b \nabla (\mu_b - \mu_a) + M_{bc} b c \nabla \mu_b] \quad (\text{B.42})$$

$$\begin{aligned} \mu_a - \mu_b &= \frac{\partial f}{\partial a} - \kappa_{aa} \nabla^2 a - \kappa_{ab} \nabla^2 b - \left( \frac{\partial f}{\partial b} - \kappa_{ab} \nabla^2 a - \kappa_{bb} \nabla^2 b \right) \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial a} - (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla^2 a \right) - \left( \frac{\partial f}{\partial b} - (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla^2 b \right) \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

$$\begin{aligned} \mu_b - \mu_a &= \left( \frac{\partial f}{\partial b} - \kappa_{ab} \nabla^2 a - \kappa_{bb} \nabla^2 b \right) - \left( \frac{\partial f}{\partial a} - \kappa_{aa} \nabla^2 a - \kappa_{ab} \nabla^2 b \right) \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial b} - (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) \nabla^2 a \right) - \left( \frac{\partial f}{\partial a} + (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla^2 b \right) \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

$$\nabla (\mu_a - \mu_b) = \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) - (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla (\nabla^2 a) - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} - (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla^2 b \right) \quad (\text{B.45})$$

$$\nabla (\mu_b - \mu_a) = \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) - (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) \nabla (\nabla^2 a) - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} + (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla^2 b \right) \quad (\text{B.46})$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a}{\partial t} &= \nabla \cdot [M_{ab} a b \nabla (\mu_a - \mu_b) + M_{ac} a c \nabla \mu_a] \quad (\text{B.47}) \\
&= \nabla \cdot \left( M_{ab} a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) - (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (M_{ab} a b \nabla (\nabla^2 a)) \\
&\quad - \nabla \cdot \left( M_{ab} a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} - (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla^2 b \right) \right) \\
&\quad + \nabla \cdot \left( M_{ac} a (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} - \kappa_{aa} (\nabla^2 a) - \kappa_{ab} (\nabla^2 b) \right) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a}{\partial t} &= M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) - M_{ab} (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (a b \nabla (\nabla^2 a)) \quad (\text{B.48}) \\
&\quad - M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) + M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (a b \nabla (\nabla^2 b)) \\
&\quad + M_{ac} \nabla \cdot \left( a (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) \\
&\quad - M_{ac} \kappa_{aa} \nabla \cdot (a (1 - a - b) \nabla (\nabla^2 a)) \\
&\quad - M_{ac} \kappa_{ab} \nabla \cdot (a (1 - a - b) \nabla (\nabla^2 b))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a}{\partial t} &= M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) - M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) \quad (\text{B.49}) \\
&\quad + M_{ac} \nabla \cdot \left( a (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) \\
&\quad - M_{ab} (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (a b \nabla (\nabla^2 a)) - M_{ac} \kappa_{aa} \nabla \cdot (a (1 - a - b) \nabla (\nabla^2 a)) \\
&\quad + M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (a b \nabla (\nabla^2 b)) - M_{ac} \kappa_{ab} \nabla \cdot (a (1 - a - b) \nabla (\nabla^2 b))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a}{\partial t} &= M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} - \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) + M_{ac} \nabla \cdot \left( a (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) \quad (\text{B.50}) \\
&\quad - \nabla \cdot \left( (M_{ab} (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) a b + M_{ac} \kappa_{aa} a (1 - a - b)) \nabla (\nabla^2 a) \right) \\
&\quad + \nabla \cdot \left( (M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) a b - M_{ac} \kappa_{ab} a (1 - a - b)) \nabla (\nabla^2 b) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( ((M_{ab} - M_{ac}) a b + M_{ac} a (1 - a)) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) \\
&\quad - M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) \\
&\quad - \nabla \cdot \left( ((M_{ab} (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) - M_{ac} \kappa_{aa}) a b + M_{ac} \kappa_{aa} a (1 - a)) \nabla (\nabla^2 a) \right) \\
&\quad + \nabla \cdot \left( ((M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) + M_{ac} \kappa_{ab}) a b - M_{ac} \kappa_{ab} a (1 - a)) \nabla (\nabla^2 b) \right)
\end{aligned} \tag{B.51}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( ((M_{ab} - M_{ac}) a b + M_{ac} a (1 - a)) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) \\
&\quad - M_{ab} \nabla \cdot \left( a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) \\
&\quad - \nabla \cdot \left( ((M_{ab} (\kappa_{aa} - \kappa_{ab}) - M_{ac} \kappa_{aa}) a b + M_{ac} \kappa_{aa} a (1 - a)) \nabla (\nabla^2 a) \right) \\
&\quad + \nabla \cdot \left( ((M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) + M_{ac} \kappa_{ab}) a b - M_{ac} \kappa_{ab} a (1 - a)) \nabla (\nabla^2 b) \right)
\end{aligned} \tag{B.52}$$

$$\frac{\frac{3}{2}a^{n+1} - 2a^n + \frac{1}{2}a^{n-1}}{\Delta t} = \frac{3a^{n+1} - 4a^n + a^{n-1}}{2\Delta t} = 2A(a^n, b^n) - A(a^{n-1}, b^{n-1}). \tag{B.53}$$

$$3a^{n+1} = 2a^n + 2(a^n + 2\Delta t A(a^n, b^n)) - (a^{n-1} + 2\Delta t A(a^{n-1}, b^{n-1})) \tag{B.54}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial b}{\partial t} &= \nabla \cdot [M_{ab} a b \nabla (\mu_b - \mu_a) + M_{bc} b c \nabla \mu_b] \\
&= \nabla \cdot \left( M_{ab} a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) - (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) \nabla \cdot (M_{ab} a b \nabla (\nabla^2 a)) \\
&\quad - \nabla \cdot M_{ab} a b \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) - (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (M_{ab} a b \nabla (\nabla^2 b)) \\
&\quad + \nabla \cdot \left( M_{bc} b (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} - \kappa_{ab} (\nabla^2 a) - \kappa_{bb} (\nabla^2 b) \right) \right)
\end{aligned} \tag{B.55}$$



$$\begin{aligned}
\frac{\partial b}{\partial t} = & M_{ab} \nabla \cdot \left( ab \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) - M_{ab} (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) \nabla \cdot (ab \nabla (\nabla^2 a)) \\
& - M_{ab} \nabla \cdot \left( ab \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) - M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) \nabla \cdot (ab \nabla (\nabla^2 b)) \\
& + M_{bc} \nabla \cdot \left( b (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) \\
& - M_{bc} \kappa_{ab} \nabla \cdot (b (1 - a - b) \nabla (\nabla^2 a)) - M_{bc} \kappa_{bb} \nabla \cdot (b (1 - a - b) \nabla (\nabla^2 b))
\end{aligned} \tag{B.56}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial b}{\partial t} = & \nabla \cdot \left( M_{ab} ab \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} - \frac{\partial f}{\partial a} \right) \right) \\
& + \nabla \cdot \left( M_{bc} b (1 - a - b) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right) \right) \\
& - \nabla \cdot \left( (M_{ab} (\kappa_{ab} - \kappa_{aa}) ab + M_{bc} \kappa_{ab} b (1 - a - b)) \nabla (\nabla^2 a) \right) \\
& - \nabla \cdot \left( (M_{ab} (\kappa_{bb} - \kappa_{ab}) ab + M_{bc} \kappa_{bb} b (1 - a - b)) \nabla (\nabla^2 b) \right)
\end{aligned} \tag{B.57}$$

### B.2.2. Comentarios.

Este método se implementó numéricamente pero el tiempo de cómputo aumentaba considerablemente respecto al método que se utilizó para esta tesis. Debido que para cada caso, la simulación tardaba alrededor de una semana, al término de dicha simulación la parte difusiva siempre ganaba, por lo cual no se podía observar la separación de componentes para cada sistema, por tales razones se buscaron otras alternativas para representar el proceso de captación de  $CO_2$ .