



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS HIDROCARBURO-AGUA-
COMPUESTOS HIDROXILADOS VÍA MODELADO TERMODINÁMICO CON ECUACIONES DE ESTADO

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. CRISTEL CAROLINA BRINDIS FLORES

DR. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, JUNIO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS
HIDROCARBURO-AGUA-COMPUESTOS HIDROXILADOS VÍA MODELADO
TERMODINÁMICO CON ECUACIONES DE ESTADO**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

IQ. CRISTEL CAROLINA BRINDIS FLORES



Ciudad de México, JUNIO 2019

Jurado

Presidente	Dr. Enrique Bazúa Rueda
Vocal	Dr. Miguel Antonio Costas Basin
Vocal	Dr. Jesús Gracia Fadrique
Vocal	Dr. José Fernando Barragán Aroche
Secretario	Dr. Simón López Ramírez

Sustentante I.Q. Cristel Carolina Brindis Flores

Asesor Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Sitio donde se desarrolló el proyecto:

Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, edificio F, laboratorio 325.

Parte de este trabajo fue presentado en el 12th International CCS Summer School 2018, Trondheim, Norway-

Dedicatoria

A Dios, por todas las bendiciones y puertas abiertas.

A mi madre, Sara E. Flores Loroño, por sus cuidados, sus sacrificios, sus esfuerzos para guiarme, por su fe en mí y su apoyo en todos los aspectos de mi vida.

A mis hermanitas Betsie y Greycy porque alegran mi vida y los momentos compartidos.

Agradecimientos

A mi asesor de Tesis, el Dr. Milton T. García Medeiros de Oliveira, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por su amistad y paciencia, por su dedicación y entusiasmo en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría No de registro 620086.

A la Dra. María Eugenia Costas Basin y el Dr. Rodolfo Acevedo Chávez por su amistad y apoyo en mi formación como docente en el laboratorio de Termodinámica y la materia de Termodinámica Teoría.

A la Coordinación de Superación Académica (CSA), que por medio del Subprograma 121 “Formación de profesores”, me otorgó un apoyo económico para mi desarrollo en formación docente (Agosto 2017- Julio 2018).

Índice

Dedicatoria	4
Agradecimientos.....	5
Índice.....	6
Resumen	9
Abstract.....	10
Objetivo	11
Hipótesis.....	11
1. Introducción.....	12
1.1 Perspectiva histórica.....	12
1.2 Estructuras.....	13
1.3 Hidratos naturales en México y en el mundo.....	15
1.4 Organización de la tesis.....	17
Referencias.....	17
2. Equilibrio de fases.....	19
2.1 Potencial químico en un sistema abierto	19
2.2 Condiciones de equilibrio termodinámico.....	20
2.3 Potencial químico y su relación con la fugacidad.....	20
2.4 Ecuaciones de estado	21
2.5 Cálculo de fugacidades con ecuaciones de estado	23
2.6 Equilibrio Líquido-Vapor.....	24
Referencias.....	25
3. Ecuaciones de estado CTS y CPA	27
3.1 Origen de la ecuación CTS	27
3.2 Origen de la ecuación CPA.....	29
3.3 Significado físico de los parámetros de la CTS y CPA	31

3.4	Reglas de mezclado de van der Waals	32
3.5	Regla de combinación del término asociativo CTS	33
3.6	Regla de combinación del término asociativo CPA.....	33
3.7	Determinación de raíces y fugacidades para CTS.	34
3.8	Determinación de raíces y fugacidades para CPA.....	36
3.9	Regla de mezclado no convencional.....	36
	Referencias.....	38
4.	Modelo van der Waals y Platteeuw	41
4.1	Función de partición gran canónica.	41
4.2	Potencial químico del agua en el hidrato.....	42
4.3	Interpretación de constantes de Langmuir para hidratos.....	43
4.4	Constantes de Langmuir	44
4.5	Fugacidad del agua en el hidrato vacío.	46
	Referencias.....	47
5.	Resultados y discusión.	49
5.1	CTS y CPA con reglas de mezclado no convencionales	49
5.2	Equilibrio Líquido-Vapor para mezclas agua- inhibidor.....	53
5.3	Determinación de los parámetros de la ecuación de Parrish y Prausnitz para hidratos simples y binarios.....	55
5.4	Predicción de la formación de hidratos con inhibidores.....	59
5.5	Modelado de hidratos multicomponentes.....	64
	Referencias.....	65
6.	Conclusiones.....	74
	Simbología	76
	Superíndices.....	77
	Abreviaturas.....	77
	Apéndice A Parámetros de ecuaciones de estado.	78
	Referencias	79

Apéndice B Diagramas de presión de formación de hidratos simples	80
Apéndice C Diagramas de presión de formación de hidratos binarios	86
Apéndice D Diagramas de presión de formación de hidratos con inhibidores.....	89
Apéndice E Hidratos multicomponentes	95

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue correlacionar las presiones de formación de los hidratos del gas natural, así como las presiones cuando se usan inhibidores como metanol, etanol, monoetilenglicol (MEG) y trietilenglicol (TEG), a partir de la ecuación de estado Cubic Two State (CTS) (*Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2008, 5723-5733) combinada con una regla de mezclado no convencional, (*Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 2017, 2277-2286) propuesta por Medeiros-Brindis (MB) y también se usó la ecuación de estado Cubic Plus Association (CPA) (*Ind. Eng. Chem. Res.* **35** 1996, 4310–4318) en combinación con la regla de mezclado propuesta para esta Ecuación de Estado (EoS por sus siglas en inglés) por Medeiros (MM) (*Fluid Phase Equilibria.* **368**, 2014, 5–13). El principal problema de la regla de mezclado de van der Waals es su incapacidad para representar las solubilidades de un hidrocarburo en agua, resultando en predicciones de varias magnitudes menores que los datos experimentales. Estas ecuaciones de estado son capaces de representar sistemas que presentan interacciones direccionales (asociación), y con las reglas de mezclado no convencionales, se obtuvo una mejor descripción para las presiones de formación de los hidratos.

Se determinaron parámetros para las reglas de mezclado propuestas mediante la correlación de datos de equilibrio para mezclas agua-compuestos de gas natural y agua-inhibidores con las ecuaciones de estado y las reglas de mezclado no convencionales. Una vez encontrados los parámetros para cada una de las mezclas, se calculan los parámetros de Parrish-Prausnitz según el tipo de hidrato y las cavidades que ocupa. Al obtener estos parámetros se calcularon presiones de formación de hidratos en presencia o no de inhibidores, así como mezclas multicomponentes.

En equilibrios líquido-vapor de agua inhibidores la CTS fue la mejor propuesta, en el caso de los hidratos simples y binarios, los resultados tienen una desviación menor al 8%. En el caso de los hidratos con inhibidores la tendencia fue la misma en ambas ecuaciones, mayor desviación a medida que se incrementaba la cantidad de inhibidor en la mezcla, la CPA tuvo mejor desempeño. En el cálculo de hidratos multicomponentes, la desviación fue menor al 16%. Los resultados fueron satisfactorios, y se considera que ambas ecuaciones pueden ser usadas en el modelado de hidratos.

Abstract

The main purpose of this work was to correlate the formation pressure of gas hydrates, and the formation pressure when inhibitors (methanol, ethanol, monoethylene glycol (MEG) and triethylene glycol (TEG).) are used, with equations of state (EoS) CTS (*Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2008, 5723-5733) and CPA (*Ind. Eng. Chem. Res.* **35** 1996, 4310–4318) along with a non conventional mixing rule proposed by Medeiros-Brindis (*Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 2017, 2277-2286) and proposed by Medeiros (*Fluid Phase Equilibria.* **368**, 2014, 5–13) respectively. The mixing rule of van der Waals is incapable to represent the solubilities of hydrocarbon in water. The predicted solubilities are lower than the experimental data. These equations of state are able to represent systems that present directional interactions (association). And with the non conventional mixing rule, a better description of the formation pressure was obtained.

The parameters for the mixing rule proposed were determined by the fitting of the equilibrium data of mixtures of water- natural gas components, water-inhibitors with the equation of state and the mixing rule. Once the parameters for each type of mixture were found, the parameters of Parrish and Prausnitz were calculated according to the type of cavity, and the cavities occupied, adjusting experimental data to the Parrish and Prausnitz equation, when we obtained these parameters we calculate formation pressure of hydrate with or without inhibitor, and multicomponent mixture.

In the case of vapor-liquid equilibria of water-inhibitors the CTS performs better than CPA, in the case of simple and binary hydrate, the results were good with a deviation less than 8%. Hydrate with inhibitors have the same trend in both equations, higher deviation when the amount of inhibitor was increased, the CPA had a better performance. In the case of multicomponent mixture, the deviation was less than 16%. The results were good enough, and both equations of state can be used in order to model hydrates.

Objetivo

- ✓ Determinar teóricamente las condiciones de equilibrio termodinámico (temperatura, presión y composiciones) vía ecuaciones de estado como la CTS (Cubic Two- State) y la CPA (Cubic Plus Association), para mezclas de gas natural, generalmente compuestas por agua, nitrógeno, CO₂, alcanos, e inhibidores de formación de hidratos (alcoholes y glicoéteres).
- ✓ Usar reglas de mezclado no convencionales para corregir el término dispersivo como MB (Medeiros-Brindis) y MM (Medeiros), en combinación con la ecuación CTS y CPA respectivamente.

Hipótesis

- ✓ Las ecuaciones de estado CTS y CPA contienen una contribución para la asociación por puentes de hidrógeno, y por lo tanto son capaces de reproducir las propiedades del hidrato de manera adecuada.
- ✓ Las reglas de mezclado no convencionales mejorarán las correlaciones para los parámetros del hidrato, esto debido a que estas reglas mejoran la predicción de la composición de la solubilidad del hidrocarburo en el agua. Estos compuestos están directamente relacionados con la formación del hidrato lo que podría traducirse en mejoras en el cálculo de las presiones de formación de hidratos.

1. Introducción.

El presente trabajo se dedicó al estudio de hidratos; los hidratos de gas natural son sólidos cristalinos, no estequiométricos, compuestos de gas y agua. Las moléculas del gas (huésped) son atrapadas en las cavidades del agua (compuesto hospedador); las moléculas típicas del gas natural incluyen metano, etano, propano, dióxido de carbono, entre otros. Los hidratos existen en grandes cantidades en sedimentos marinos, por ejemplo. Los hidratos no son estables a las presiones y temperaturas normales a nivel del mar [1].

Estudiar los hidratos es de gran importancia en la actualidad principalmente por cuatro aplicaciones [2]:

1. Pueden constituir un importante recurso energético en el futuro próximo. A medida que se agoten las reservas de fácil acceso, se necesitará obtener gas natural a partir de condiciones más difíciles y remotas. Las estimaciones más conservadoras actualmente revelan que la cantidad de energía en los hidratos es equivalente al doble de la de todos los combustibles combinados. La utilización de estas fuentes de energía es aún objeto de estudio, ya que existen varios factores a tomar en cuenta, entre ellos la viabilidad económica y el desarrollo tecnológico necesario para realizar las extracciones de manera segura [3].
2. Puede ser un peligro importante ya que, la alteración de la estabilidad de los sedimentos del fondo marino puede provocar el colapso y el deslizamiento de tierra.
3. Se plantea que el secuestro de dióxido de carbono se pueda usar para intercambiar por metano en los sedimentos puede tener una influencia importante en la mitigación del cambio climático.
4. Los problemas que estos compuestos pueden provocar en la industria petrolera. El gas natural, en condiciones de yacimiento, está compuesto por una mezcla de agua con compuestos hidrofóbicos, como son el nitrógeno, el metano, entre otros. Dependiendo de las condiciones de transporte y composición de este gas, puede suceder la formación de hidratos sólidos. La precipitación de sólidos en el proceso de compresión causa problemas operacionales importantes: bloqueo de los ductos, daños mecánicos a los compresores.

Elucidar el comportamiento termodinámico de los hidratos es de vital importancia, ya que el correcto entendimiento permitirá un adecuado diseño de las instalaciones relacionadas con la industria del gas, aumentando la eficiencia y la viabilidad económica.

1.1 Perspectiva histórica.

Se sospecha que el primer hidrato o clatrato encontrado ocurrió en 1778. Joseph Priestley realizó experimentos en su laboratorio en Birmingham y observó que el aire vitriólico (SO_2), el cual

impregnaba agua, causaba la congelación por encima del punto de fusión del agua, mientras otras sustancias no presentaban este fenómeno (por ejemplo, HCl y SiF₄). Esto sugiere que él pudo haber sido el primero en haber descubierto los clatratos de hidratos. Sin embargo, al no haber evidencia contundente, esta contribución es generalmente atribuida a Humphrey Davy. En 1811, fue el primero en documentar hidratos de cloro. Desde ese descubrimiento hasta mediados de 1920, las metas principales fueron identificar los compuestos formadores de hidratos y describir cuantitativamente la composición y las propiedades físicas de estas estructuras [4].

Históricamente se pueden clasificar tres periodos en la investigación de hidratos.

- En el primer periodo, desde su descubrimiento en 1810 hasta 1934, los hidratos de gas fueron una curiosidad científica.
- En el segundo periodo, continuo desde 1934 hasta 1960, la preocupación predominante estaba relacionada a los hidratos productos de la actividad humana, es decir, los que provocaban las obstrucciones encontradas en la industria del gas natural.
- En el tercer periodo, desde mediados de 1960 hasta el presente, se descubren hidratos de millones de años en la profundidad de los océanos y en regiones heladas, también en ambientes extraterrestres.

La composición del gas hidrato es variable con la temperatura, la presión y la composición asociada a las fases fluidas. Para estas fases se puede obtener la composición por medio de la cromatografía, mientras que la medición de la composición del hidrato es más difícil. Villard [5] propuso un método para determinar el número de hidratación a través del calor de formación por encima y por abajo del punto de congelación del agua. Circone et. al [6] obtuvieron el número de hidratación a partir de la medición del gas liberado durante la descomposición. El número de hidratación también puede ser determinado mediante rayos X, difracción de neutrones, espectroscopia Raman y resonancia magnética nuclear.

1.2 Estructuras.

Los clatratos son estructuras formadas por enrejados poliédricos, donde un grupo de moléculas enclaustra a otro tipo de moléculas. Los hidratos son estructuras llamadas “host-guest”. Las moléculas host o hospedadoras son moléculas de agua, las cuales a partir de puentes de hidrógeno forman dichas estructuras. Las moléculas huésped son moléculas generalmente no polares, por ejemplo, hidrocarburos ligeros, dióxido de carbono, nitrógeno, entre otros [3]. En 1984 Jeffrey [7] sugirió una nomenclatura para describir estas estructuras, $n_i^{m_i}$, donde n es el número de aristas en la cara tipo i y m_i es el número de caras con n_i aristas.

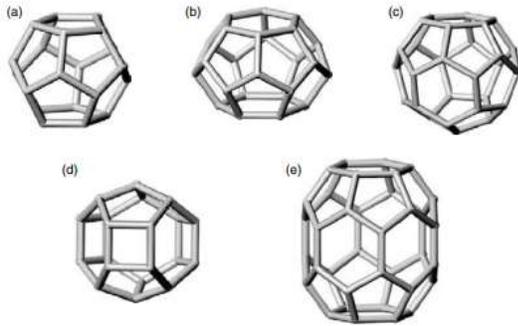


Figura 1.1 (a) dodecaedro pentagonal (5^{12}), (b) tetrakaidecaedro ($5^{12}6^2$), (c) hexakaidecaedro ($5^{12}6^4$), (d) irregular dodecaedro ($4^35^66^3$), y (e) icosaedro ($5^{12}6^8$). El dodecaedro pentagonal es etiquetado como 5^{12} , porque tiene 12 caras pentagonales.

La estructura que se formará dependerá principalmente del tamaño de la molécula huésped. Los hidratos simples de metano y etano forman estructuras I, mientras que el propano e i-butano forman estructuras tipo II. Algunas moléculas como helio, hidrógeno y neón son muy pequeñas para estabilizar las estructuras de los enrejados y formar hidratos, pero a muy altas presiones se ha encontrado que son capaces de formar estructuras tipo II [4]. Algunas moléculas que usualmente forman las estructuras más pequeñas pueden, con ayuda de las sustancias que comúnmente forman estructuras más grandes, llegar a formar estructuras más grandes. Por ejemplo, el metano que normalmente forma estructuras tipo I, con ayuda del propano, puede formar estructuras tipo II. En la figura 1.2 se muestran los tipos de cavidades y estructuras que forman.

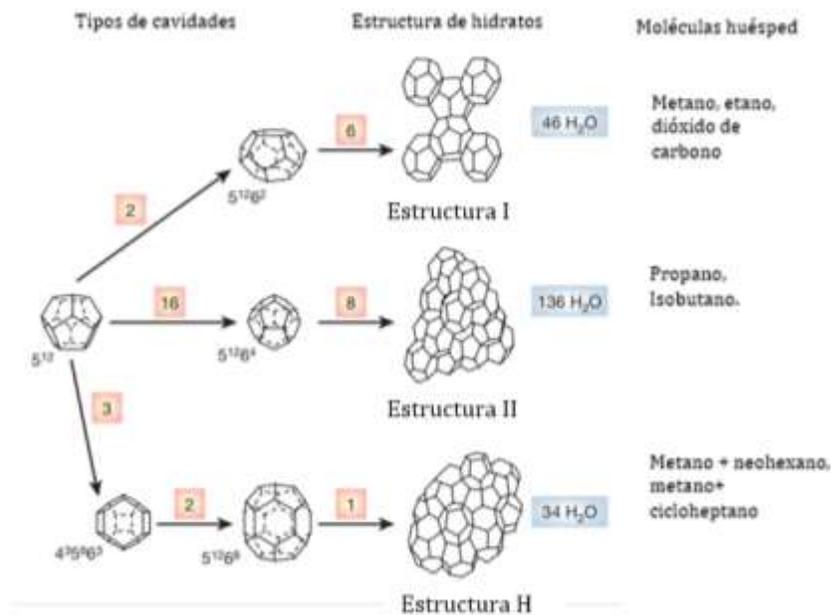


Figura 1.2 Tipos de cavidades, estructura de hidratos y las moléculas huésped formadores de tales estructuras [3].

En la tabla 1.1 se pueden observar las características de cada una de estas estructuras.

Tabla 1.1 – Propiedades de los tipos de cavidades por estructuras [4].

Hidrato	I		II		H		
	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña	Mediana	Grande
Cavidad	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Descripción	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Número de cavidades por celda unitaria	2	6	16	8	3	2	1
Radio promedio de la cavidad (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
moléculas de agua	20	24	20	28	20	20	36

La ocupación de las cavidades de los hidratos depende del tamaño del gas huésped, de la naturaleza del compuesto y de su forma.

La difracción de rayos X de la estructura I fue obtenida por McMullan y Jeffrey [8] en 1965 para el hidrato de óxido de etileno. El cristal es cúbico con $a = 12 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Esta estructura consta de 46 moléculas de agua que forman 8 poliedros: 2 poliedros 5¹² y 6 poliedros 5¹²6².

La estructura tipo II fue observada por Mak y McMullan [9] en 1965 por medio de difracción de rayos X, a partir de hidratos de tetrahidrofurano/ácido sulfhídrico. El cristal es cúbico con $a = 17.3 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Esta estructura consta de 136 moléculas de agua que forman 24 poliedros: 16 poliedros 5¹² y 8 poliedros 5¹²6⁴.

Ripmeester et al. [10] en 1987 reportaron la estructura H con la evidencia obtenida por medio de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X en polvo. La estructura H es un cristal hexagonal con parámetros $a = 12.2 \text{ \AA}$, $c = 10.1 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Esta estructura consta de 34 moléculas de agua que forman 6 poliedros, de los cuales 3 poliedros 5¹², 2 poliedros 4³5⁶6³ y un poliedro 5¹²6⁸.

1.3 Hidratos naturales en México y en el mundo.

Los hidratos naturales de gas se encuentran en las regiones polares (aguas poco profundas) y en los sedimentos marinos (aguas profundas), donde las condiciones de presión y temperatura se combinan para hacerlo estable. Se estima que el 98% de los hidratos se concentran en los sedimentos marinos y el 2% restante en las regiones polares. Se han encontrado acumulaciones significativas en el Talud Norte de Alaska, en E.U, en el noroeste de Canadá, en el Golfo de México, así como en Japón, India, Corea del Sur y China [4]. En la figura 1.3 se pueden observar los depósitos

de hidratos inferidos; estos depósitos se identificaron con técnicas como reflexiones sísmicas, registros de pozos, datos de perforación y mediciones de salinidad del agua intersticial de núcleos. Los depósitos de hidratos conocidos son áreas donde los hidratos han sido muestreados directamente desde perforaciones oceánicas y por expediciones de vehículos a control remoto.

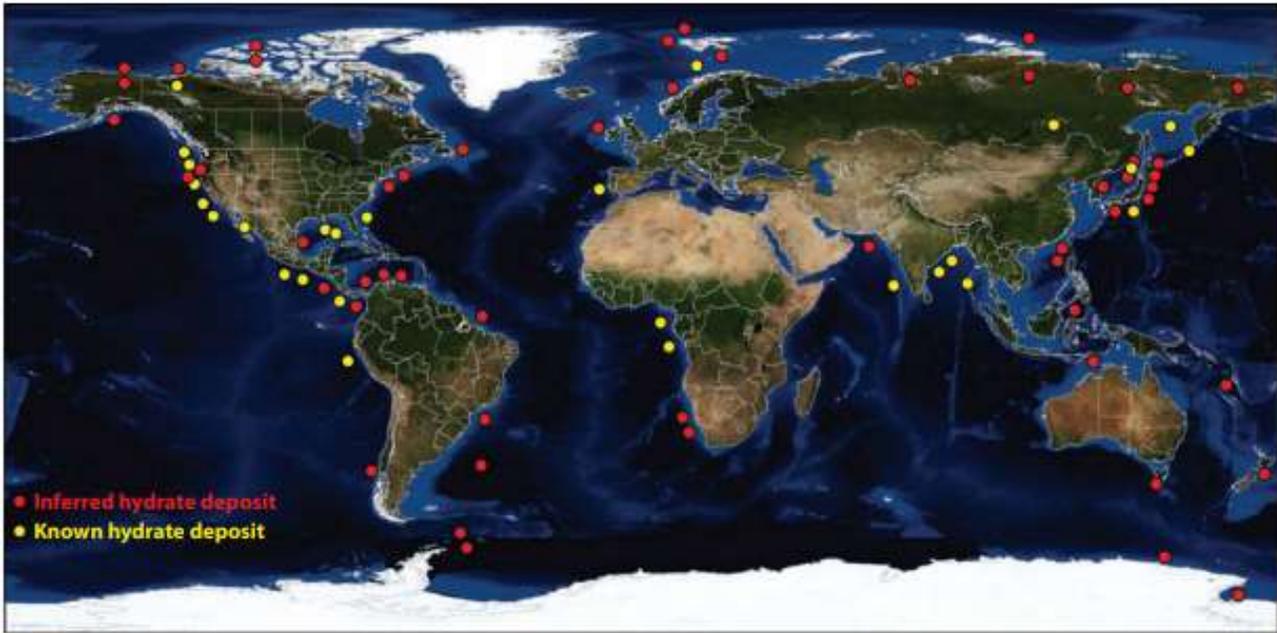


Figura 1.3 Mapa mundial de más de 90 ocurrencias documentadas de hidratos [13]. Datos de Kvenvolden y Lorenson [11] y Milkov [12].

Las estimaciones de hidratos de metano indican una fuente importante de recursos energéticos potenciales en el futuro. Algunas de estas estimaciones se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 – Estimados de hidratos de metano, en el permafrost y en los océanos [4].

Permafrost ($10^{14}m^3$)	océanos ($10^{16}m^3$)	Referencias
0.57	0.5-2.5	Trofimuk et al. [14]
0.31	0.31	Mclver [15]
340	760	Dobrynin et al. [16]
1.0	1.0	Makogon [17]
7.4	2.1	MacDonald [18]

El servicio de administración de minerales del departamento del interior de E.U. (MMS) estima que existe un volumen total de hidratos de gas en el Golfo de México que oscila entre los 315×10^{12} y $975 \times 10^{12} m^3$ [19].

1.4 Organización de la tesis.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en los capítulos 2, 3 y 4 se presentan los fundamentos teóricos de los cálculos realizados. En el capítulo 2 se aborda el equilibrio de fases, en el 3 se presentan las ecuaciones de estado CTS y CPA y las reglas de mezclado utilizadas en cada caso. En el capítulo 4 se introduce el modelo de van der Waals Platteeuw para el cálculo del potencial químico del agua en la fase hidrato. Los resultados y discusiones se exponen en el capítulo 5, y las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos se encuentran en el capítulo 6.

Referencias.

- [1] "U.S. Geological Survey." *USGS.gov | Science for a Changing World*, www.usgs.gov/.
- [2] Chong, Zheng Rong, et al. "Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges." *Applied Energy* 162 (2016): 1633-1652.
- [3] Sloan Jr, E. Dendy. "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates." *Nature* 426.6964 (2003): 353.
- [4] Sloan Jr, E. Dendy, and Carolyn Koh. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, 2007.
- [5] Villard, Paul. *Etude expérimentale des hydrates de gaz*. Diss. 1896.
- [6] Circone, Susan, Stephen H. Kirby, and Laura A. Stern. "Direct measurement of methane hydrate composition along the hydrate equilibrium boundary." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.19 (2005): 9468-9475.
- [7] Jeffrey, G. A. "Hydrate inclusion compounds, in inclusion compounds, Atwood JL, Davies JED, MacNicol DD (eds), I, 135–190." (1984).
- [8] McMullan, Richard K., and G. A. Jeffrey. "Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate." *The Journal of Chemical Physics* 42.8 (1965): 2725-2732.
- [9] Mak, Thomas CW, and Richard K. McMullan. "Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide." *The Journal of Chemical Physics* 42.8 (1965): 2732-2737.
- [10] Ripmeester, John A., et al. "A new clathrate hydrate structure." *Nature* 325.6100 (1987): 135-136.
- [11] Kvenvolden, Keith A., and Thomas D. Lorenson. "The global occurrence of natural gas hydrate." *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection: Occurrence, Distribution, and Detection* 124 (2001): 3-18.

- [12] Milkov, Alexei V. "Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings." *Organic geochemistry* 36.5 (2005): 681-702.
- [13] Hester, Keith C., and Peter G. Brewer. "Clathrate hydrates in nature." *Annual review of marine science* 1 (2009): 303-327.
- [14] Trofimuk, A. A., N. V. Chersky, and V. P. Tsaryov. "The role of continental glaciation and hydrate formation on petroleum occurrence." *The Future Supply of Nature-Made Petroleum and Gas*. 1977. 919-926.
- [15] Meyer, Richard F., and Jerry Chipman Olson. *Long-term energy resources*. No. CONF-7911179-. Pitman Publishing, Boston, MA, 1981.
- [16] Dobrynin, V. W. "Gas hydrates, a possible energy resources." *Long-term energy resources* 1 (1981): 727-729.
- [17] MAKOGON, YF. "Gas Hydrates, The State of Study in the USSR and Perspectives for its use." *3rd Chemical Cong. of North America, Tronto* (1988).
- [18] MacDonald, Gordon J. "Role of methane clathrates in past and future climates." *Climatic Change* 16.3 (1990): 247-281.
- [19] Frye, M. "Preliminary evaluation of in-place gas hydrate resources: Gulf of Mexico Outer Continental Shelf." *OCS Report MMS 4* (2008): 94.

2. Equilibrio de fases

En este capítulo se presentan los conceptos termodinámicos básicos acerca del equilibrio de fases, con el fin de llegar a las expresiones para el cálculo de propiedades medibles. Se presentan las condiciones necesarias para el equilibrio, el concepto de potencial químico, su relación con la fugacidad, así como las expresiones para el cálculo de las fugacidades. También se muestran algunas ecuaciones de estado convencionales.

La termodinámica del equilibrio de fases es la base científica de muchos de los procesos de purificación, como la extracción, adsorción, destilación, lixiviación, absorción, entre otras, operaciones donde distintas fases se encuentran en equilibrio. En el diseño de estas operaciones, es necesario contar con las propiedades al equilibrio. El problema clásico de la termodinámica del equilibrio involucra diferentes efectos, a saber: la transferencia de calor entre dos fases en un sistema heterogéneo, el desplazamiento de una interfase y la transferencia de masa a través de la interfase. Los potenciales que rigen a los dos primeros procesos son las diferencias de temperatura y presión, respectivamente. El tercer proceso es determinado por la diferencia entre los potenciales químicos de las sustancias en las diversas fases en equilibrio [1].

2.1 Potencial químico en un sistema abierto

Un sistema cerrado es aquel que intercambia energía (calor y trabajo), pero no materia con los alrededores. Para un sistema cerrado homogéneo, sin reacción química, que puede interactuar con sus alrededores a través de transferencia de calor y trabajo pV casiestáticos, se puede escribir de forma combinada la primera y la segunda ley de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.1)$$

donde U , S , V , T y p son la energía interna, entropía, volumen, temperatura y presión, respectivamente. Esta ecuación es válida si la interacción del sistema con los alrededores ocurre casiestáticamente (transferencia de calor y desplazamiento casiestático de su frontera). Para sistemas abiertos que intercambian materia con sus alrededores la ec. 2.1 toma la siguiente forma:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} dN_i \quad (2.2)$$

donde N_i se refiere a la cantidad de materia del componente i , y N_j en el subíndice de las derivadas hacen referencia a todos los compuestos con excepción del componente i . La derivada que aparece del lado derecho de la ec. 2.2 define el potencial químico:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} \quad (2.3)$$

El circunflejo (^) sobre la letra griega μ indica el potencial químico de una sustancia en una mezcla. Entonces, la ec. 2.2 se puede reescribir como:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.4)$$

El potencial químico rige la transferencia de masa entre las fases que componen un sistema termodinámico.

2.2 Condiciones de equilibrio termodinámico

En el estado de equilibrio se cumple la regla de las fases de Gibbs. En esta regla se establece cuántas son las propiedades intensivas que deberán ser especificadas para fijar el estado de equilibrio:

$$F = c - \pi + 2 \quad (2.5)$$

Donde F es el número de grados de libertad, c es el número de sustancias y π el número de fases. Para que un sistema se encuentre en equilibrio, se deben cumplir 3 condiciones generales:

- Equilibrio térmico

La temperatura debe ser la misma en cada una de las fases.

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad (2.6)$$

- Equilibrio mecánico

Las presiones deben ser iguales en todas las fases (superficies planas).

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\pi \quad (2.7)$$

- Equilibrio material

El potencial químico de cada una de las sustancias debe ser igual en cada una de las fases.

$$\hat{\mu}_i^1 = \hat{\mu}_i^2 = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad (2.8)$$

2.3 Potencial químico y su relación con la fugacidad

La dependencia con la presión del potencial químico, a temperatura y composición constantes, se puede expresar mediante la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial p}\right)_{T, \mathbf{N}} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_j} \quad (2.9)$$

Para una mezcla que se comporta como gas ideal, se puede demostrar que [2]:

$$\hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^\#(T, p_0) + RT \ln \frac{x_i p}{p_0} \quad (2.10)$$

El superíndice # hace referencia al gas ideal. R es la constante de los gases ideales. El subíndice 0 indica un estado de referencia escogido arbitrariamente y \mathbf{x} es el vector composición $\mathbf{x}=(x_1, x_2, \dots)$. Esta expresión permite determinar el potencial químico de una sustancia en una mezcla que se comporta como gas ideal. A partir de esta ecuación, Lewis propuso relacionar el potencial químico con una función auxiliar, como lo es la fugacidad f , y de esta manera describir el cambio del potencial químico para sistemas no ideales a partir de la siguiente ecuación:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (2.11)$$

Lewis también impuso una condición límite para la fugacidad, cuando la presión tiende a cero. A presiones muy bajas, mezclas o sustancias puras se comportan de manera ideal:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = x_i p \quad (2.12)$$

Si la referencia es el gas ideal la ec. 2.11 se convierte en:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, p_0, \mathbf{x}) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{x_i p_0} \quad (2.13)$$

2.4 Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una relación entre las variables $pvTx$. Es de gran utilidad una ecuación de estado que pueda dar una descripción precisa del comportamiento de los fluidos. Una ecuación debe tener la particularidad de ser aplicable a líquidos y gases y no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación. Las ecuaciones cúbicas son las más sencillas, y son capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores de forma simultánea. La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. van der Waals en 1873 [3]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.14)$$

Donde v es el volumen molar, a es el parámetro dispersivo y b es el co-volumen de van der Waals.

Para usos de ingeniería, las ecuaciones más empleadas son las modificaciones a esta ecuación. Entre las más destacadas se encuentran la de Redlich-Kwong (RK) [7], la RK modificada por Soave (SRK) [8] y la de Peng-Robinson (PR) [9]. En éstas, el parámetro dispersivo a es una función de la temperatura. Tienen la siguiente forma general:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\varepsilon b)(v+\sigma b)} \quad (2.15)$$

Donde σ y ε son factores diferentes para cada tipo de ecuación. Esta ecuación, escrita para la compresibilidad z , asume la forma:

$$z = \frac{z}{z-B} - \frac{Az}{(z+\varepsilon B)(z+\sigma B)} \quad (2.16)$$

Donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{pb}{RT} \quad (2.18)$$

Para sustancias puras a y b pueden ser evaluados a partir de las propiedades críticas de las sustancias:

$$a_0 = \Psi \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (2.19)$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.20)$$

La dependencia de a_i con respecto a la temperatura, propuesta por Soave, es la siguiente:

$$a_i(T) = a_0 \left[1 + c_i \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right]^2 \quad (2.21)$$

$$c_i = c_0 + c_1 \omega + c_2 \omega^2 \quad (2.22)$$

Donde ω es el factor acéntrico.

Los parámetros específicos para cada ecuación se encuentran en la tabla 2.1 y en la tabla 2.2.

Tabla 2.1 – Constantes para el cálculo de a y b de las ecuaciones cúbicas [2].

Ecuación	Ψ	Ω	c_0	c_1	c_2
van der Waals	27/64	1/8	0	0	0
Soave-Redlich-Kwong	0.4275	0.0866	0.48	1.574	-0.176
Peng-Robinson	0.4572	0.0778	0.3746	1.542	-0.2699

Tabla 2.2 – Parámetros de la forma general de las ecuaciones cúbicas.

Ecuación	ε	σ
van der Waals	0	0
Redlich-Kwong	0	1
Soave-Redlich-Kwong	0	1
Peng-Robinson	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$

Las ecuaciones cúbicas generales no producen buenas predicciones cuando se aplican a mezclas de líquidos que presentan interacciones altamente direccionales, como en el caso de los enlaces de hidrógeno (asociación). En este caso, se pueden usar otro tipo de ecuaciones que tomen en consideración explícitamente la asociación, ecuaciones tales como la CPA (Cubic Plus Association) [5] o la CTS (Cubic Two-State) [6]. En este trabajo, para el cálculo de las fases fluidas, se usarán las ecuaciones de estado CPA y CTS, descritas en el siguiente capítulo.

2.5 Cálculo de fugacidades con ecuaciones de estado

El cálculo de fugacidades se puede realizar con dos enfoques diferentes, a saber: (i) ecuaciones de estado, (ii) modelo de solución. En este trabajo, el enfoque empleado fue el primero. A continuación, se demuestra como relacionar la fugacidad con una ecuación de estado. El coeficiente de fugacidad es una variable que mide la desviación de la fugacidad del comportamiento de gas ideal. Está definido como:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (2.23)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se puede obtener la relación de la fugacidad con diversas ecuaciones de estado. Diferenciando la ec. 2.11:

$$d\hat{\mu}_i = RTd\hat{f}_i \quad (2.24)$$

El coeficiente de fugacidad $\hat{\Phi}_i$ y la fugacidad están relacionado por:

$$\hat{f}_i = \hat{\Phi}_i x_i p \quad (2.25)$$

Lo que implica en:

$$d(\ln \hat{f}_i) = d(\ln \hat{\Phi}_i) + d(\ln p) \quad (2.26)$$

La presión aparece como variable independiente y no el volumen. Para evitar este inconveniente se usa la siguiente relación:

$$p = \frac{zRT}{v} \quad (2.27)$$

$$d(\ln p) = d(\ln z) - d(\ln v) \quad (2.28)$$

La siguiente relación de Maxwell une el potencial químico con el volumen:

$$d\hat{\mu}_i = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} dV \quad (2.29)$$

Combinando las ecs. 2.29, 2.28 y 2.24

$$RT \left[d(\ln \hat{\Phi}_i) + d(\ln z) - \frac{dV}{V} \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} dV \quad (2.30)$$

Reescribiendo la ec. 2.30 e integrando desde la condición de gas ideal hasta la del sistema:

$$\ln \hat{\Phi}_i(T, v, \mathbf{x}) = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \frac{N}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} \right] dv - \ln z \quad (2.31)$$

Esta expresión permite el cálculo del coeficiente de fugacidad usando una ecuación de estado. Para obtener la fugacidad bastará con sustituir directamente la ecuación de estado en 2.31.

2.6 Equilibrio Líquido-Vapor

La solución del problema del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) se hace a través de la solución de las ecuaciones de igualdad de fugacidades [2]. La idea aquí es calcular fugacidades usando ecuaciones de estado. Se define la razón de partición de un componente entre dos fases como:

$$K_i(T, p, \mathbf{y}, \mathbf{x}) = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^L(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\Phi}_i^V(T, p, \mathbf{y})} \quad (2.32)$$

donde V y L se refieren al vapor y al líquido. \mathbf{y} y \mathbf{x} a las composiciones de la fase vapor y líquido. Algunos de los problemas que se resolverán en este trabajo son los planteados en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 - Problemas del Equilibrio líquido-vapor.

Nombre del problema	Datos	Incógnitas
Temperatura de burbuja	$p, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{c-1}$
Presión de burbuja	$T, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}$	$p, y_1, y_2, \dots, y_{c-1}$
Temperatura de rocío	$p, y_1, y_2, \dots, y_{c-1}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}$
Presión de rocío	$T, y_1, y_2, \dots, y_{c-1}$	$p, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}$

Para los cuatro tipos de problemas hay c ecuaciones que deben ser resueltas simultáneamente.

Existen otro tipo de problemas como presiones de saturación, y composiciones de mezclas, en estos casos la que dictará la cantidad de las variables a especificar será la regla de las fases de Gibbs.

En el siguiente capítulo, se presentarán las expresiones que se usarán para el cálculo de equilibrio líquido-vapor con las ecuaciones de estado CTS y CPA. Estas ecuaciones están ideadas para sistemas que tienen interacciones altamente direccionales. También se mostrarán las reglas de mezclado empleadas en el presente trabajo.

Referencias

- [1] Prausnitz, John M., et al. *Termodinámica Molecular De Los Equilibrios De Fases*. 3rd ed., Prentice-Hall, 2001. Capítulo 1 y 2.
- [2] Medeiros, Milton. *Equilibrios De Fases y Químico*. 1st ed., Universidad Nacional Autónoma de México, 2017. Capítulos 1, 3,5, 7, 8 y 10.
- [3] Smith, Van-Ness, Abbot, *Introducción a la termodinámica en ingeniería Química*. 7ª Ed. Mc Graw-Hill, 2000, capítulo 3.
- [4] Brindis, Carolina, Tesis de Ingeniera química, Facultad de Química. UNAM, Distrito Federal, México (2016).
- [5] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "An equation of state for associating fluids." *Industrial & engineering chemistry research* 35.11 (1996): 4310-4318
- [6] Medeiros, Milton, and Pablo Téllez-Arredondo. "Cubic two-state equation of state for associating fluids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.15 (2008): 5723-5733.
- [7] Redlich, Otto, and Joseph NS Kwong. "On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions." *Chemical reviews* 44.1 (1949): 233-244.

[8] Soave, Giorgio. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state." *Chemical engineering science* 27.6 (1972): 1197-1203.

[9] Peng, Ding-Yu, and Donald B. Robinson. "A new two-constant equation of state." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1 (1976): 59-64.

3. Ecuaciones de estado CTS y CPA

En este capítulo se presentan las ecuaciones de estado CTS [1] y CPA [2], con sus respectivas reglas de mezclado [3,4], que se usarán para los cálculos del equilibrio líquido-vapor agua hidrocarburo. Primero se hace una breve descripción de los orígenes de estas ecuaciones de estado, así como sus fundamentos teóricos. Se explica el significado de los términos y parámetros de estas ecuaciones, se presentan las expresiones para el cálculo de las fugacidades en las fases fluidas, y las reglas de mezclado de van der Waals. Al final, se presentan las funciones que se usarán para corregir el término dispersivo en cada caso.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, las ecuaciones cúbicas de estado tienen un amplio campo de aplicación y han sido empleadas extensivamente en la simulación de procesos químicos. La simplicidad matemática de estas ecuaciones las hace una opción muy atractiva para los numerosos cálculos requeridos en muchas aplicaciones; sin embargo, estas ecuaciones cuentan con un gran inconveniente, ya que para la correcta predicción de las propiedades *PVT* de fluidos que presentan asociación, tales como aquellos que presentan enlaces de hidrógeno, requieren de reglas de mezclado no triviales con muchos parámetros. Debido a esto, se han propuesto ecuaciones con términos explícitos de asociación, basados en la teoría de red o en modelos de perturbación estadísticos. El esquema de asociación empleado con la CTS es el modelo de dos estados TSAM (Two-state Association Model) [22-25]. Por otra parte, la teoría de Wertheim [5-8] es la base del modelado de la asociación por la CPA; es más general que otras y cubre diferentes esquemas de asociación. Estos modelos son capaces de describir el efecto de la asociación en las propiedades de los líquidos, lo que los hacen adecuados para acoplarse con una ecuación de estado que represente la contribución por fuerzas de dispersión (no específica) a la presión total.

3.1 Origen de la ecuación CTS

Las ideas principales de TSAM se emplearon para desarrollar una expresión para la ecuación fundamental de energía de Helmholtz de asociación, por Medeiros y Tellez-Arredondo [1]. La dependencia con la temperatura y el volumen es explícita. La expresión resultante para la energía de Helmholtz de asociación es:

$$\frac{A^{as}(N, V, T)}{kT} = \sum_i N_i \ln \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (3.1)$$

Por las relaciones termodinámicas primarias, se llega directamente a las contribuciones de la asociación a la presión y al potencial químico:

$$p^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (3.2)$$

$$\frac{\hat{\mu}_i^{as}(\mathbf{x}, v, T)}{RT} = \ln \left[\frac{v}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \right] - \sum_i \frac{x_i v_{ij} f_{ij}}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \quad (3.3)$$

donde:

v_{ij} = volumen característico de asociación

k = constante de Boltzmann

y $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$ es el vector de fracciones molares.

y la función de Mayer se puede escribir como:

$$f_{ij} = \exp(-E_{ij}/RT) - 1 \quad (3.4)$$

donde:

E_{ij} = energía de asociación

Siguiendo la aproximación de Kontogeorgis [2] que la energía de Helmholtz se debe principalmente a las contribuciones físicas y una de asociación, el término de asociación fue acoplado a la ecuación de estado SRK, dando origen a la ecuación CTS. La expresión para la CTS es:

$$p(\mathbf{x}, v, T) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(\mathbf{x}, T)}{v[v + b(\mathbf{x})]} - \frac{RT}{v} \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)} \quad (3.5)$$

Si no hay asociación, la CTS se reduce a la SRK. Para compuestos puros que se auto-asocian y sus mezclas binarias con sustancias que no se asocian, como es el caso de sistemas agua-hidrocarburo, esta ecuación es de cuarto grado, con una raíz negativa sin significado. Esta ecuación puede transformarse en una polinómica en volumen (o en compresibilidad) y es capaz de describir presiones de vapor y el volumen molar de líquidos que forman puentes de hidrógeno. Una característica de la ecuación CTS es que el orden del polinomio con respecto al volumen aumenta cuando aumenta el número de compuestos asociativos. Esta ecuación es también capaz de describir el equilibrio líquido-vapor de mezclas de compuestos asociativos con hidrocarburos [3]. La

ecuación CTS está constituida de un término repulsivo y de dos atractivos: uno por dispersión y uno por asociación.

El desarrollo completo del modelo se encuentra en la referencia [1]. Como puede observarse, la CTS es matemáticamente simple porque puede reducirse a una forma de polinomio y puede resolverse por métodos numéricos específicos para este caso. Esto hace que sea altamente competitiva en comparación con otras ecuaciones de estado.

3.2 Origen de la ecuación CPA

El modelo CPA [2] es una ecuación de estado que combina la simplicidad de la ecuación de SRK y un término de asociación que proviene de la teoría Wertheim [5-8]. La ecuación de estado SRK explica las interacciones de dispersión entre moléculas. El término de asociación describe las interacciones sitio-sitio debido a los enlaces de hidrógeno entre moléculas iguales (auto-asociación) y entre moléculas diferentes (asociación cruzada o solvatación).

La ecuación de estado CPA se puede expresar en términos de presión como la suma de SRK y la contribución del término de asociación dado por Michlesen y Hendriks [9]:

$$p(\mathbf{x}, v, T) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(\mathbf{x}, T)}{v[v + b(\mathbf{x})]} - \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{v} \right) \left(1 + \frac{1}{v} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/v)} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3.6)$$

X_{A_i} es la fracción de los sitios A de la molécula i que no están enlazados con otros sitios activos. X_{A_i} puede ser calculado resolviendo el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + 1/v \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3.7)$$

Los subíndices i y j se usan para etiquetar a las moléculas, las letras A y B indican los sitios de unión en una molécula dada. $\Delta^{A_i B_j}$ es la fuerza de asociación entre el sitio A en la molécula i y el sitio B en la molécula j :

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3.8)$$

Donde $\varepsilon^{A_i B_j}$ y $\beta^{A_i B_j}$ son la energía de asociación y el volumen de interacción entre el sitio A de la molécula i y el sitio B de la molécula j , respectivamente, $g(v)$ es el valor de la función de distribución radial para un fluido de referencia (fluido de esferas duras, sólo fuerzas repulsivas están presentes).

Kontogeorgis et al [10] propuso una expresión simplificada para $g(v)$:

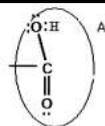
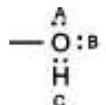
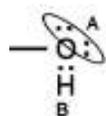
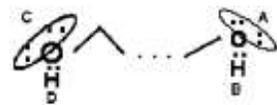
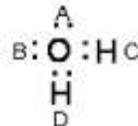
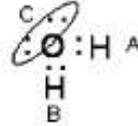
$$g(v) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad (3.9)$$

Donde η es la densidad reducida del fluido.

$$\eta = \left(\frac{1}{4V} \right) b \quad (3.10)$$

El término de asociación de la CPA es dependiente del esquema de asociación escogido, por ejemplo, el número y tipo de sitios de asociación para los compuestos asociativos. Huang y Radosz [11] clasificaron ocho tipos diferentes de esquemas de asociación. En este trabajo se empleará el esquema 2B para alcoholes y 4C para agua y glicoles. En el esquema 2B el sitio *A* corresponde a los dos pares de electrones (son considerados como sitios equivalentes) y el sitio *B* corresponde al átomo de H. Para el esquema 4C en agua se toman como sitios los hidrógenos y los pares libres. En la siguiente tabla se muestran los esquemas de asociación propuestos por Huang y Radosz [11].

Tabla 3.1- Esquemas de asociación basadas en la terminología de Huang y Radosz [11].

Especies	Formula	Tipo	Fracciones de sitios
Ácidos		1A	$X_1 = X^A$
Alcohol		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Glicoles		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
Agua		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$

3.3 Significado físico de los parámetros de la CTS y CPA

La presión dada por la ecuación CTS como por la CPA se divide en tres términos. En ambas ecuaciones, se toma la ecuación SRK para describir las interacciones de dispersión entre moléculas. El primer término es denominado término repulsivo, que está relacionado al co-volumen (b). El segundo término es el atractivo por dispersión en donde a está relacionada a las fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión o de vdW). El término final es atractivo por asociación,

Para la CTS, v_{ij} es el volumen característico de asociación del par $i-j$. Este último está relacionado con el tamaño y con la disponibilidad estérica para asociación de la molécula. El valor de v_{ij} siempre

será positivo y entre más grande, mayor será la posibilidad de asociación. La función f_{ij} está relacionada a la energía de asociación de una molécula i con una molécula j . E_{ij} es la energía que se desprendería debido a la formación de un puente de hidrógeno. Entre mayor sea la energía intermolecular de asociación, E_{ij} tiene un valor absoluto mayor; este parámetro es siempre negativo.

Para la CPA el término final es atractivo por asociación, donde ε^{ABj} es la energía de asociación entre más grande sea este término, mayor fuerza de asociación y β^{ABj} es el volumen de interacción entre el sitio A de la molécula i y el sitio B de la molécula j ; entre mayor sea este volumen la fuerza de asociación el enlace entre el sitio de la molécula i y el sitio B de la molécula j también será mayor.

El fenómeno de asociación provoca que se formen agregados moleculares; esto impide el movimiento libre de las moléculas que forman parte del agregado. Debido a esto hay menos colisiones, disminuyendo la presión total del sistema. Este hecho coincide con el signo negativo en ambas ecuaciones de la contribución de asociación a la presión total del sistema.

3.4 Reglas de mezclado de van der Waals

De acuerdo con la teoría de un fluido, la forma pVT de las ecuaciones cúbicas es la misma para sustancias puras y mezclas. En el caso de las mezclas, a y b dependen de la composición. Estas dependencias están dadas por las reglas de combinación y mezclado. Entre las reglas de mezclado más utilizadas se encuentran las de van der Waals. Éstas, por lo regular, sólo deben emplearse en mezclas de compuestos que sólo interaccionan a través de fuerzas de dispersión (moléculas no polares). Una forma de estimar las dependencias en composición es hacerlas compatibles con la regla cuadrática exacta para el segundo coeficiente virial. Una condición suficiente, pero no necesaria es que:

$$a(T, \mathbf{x}) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T) \quad (3.11)$$

$$b(\mathbf{x}) = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.12)$$

Cuando $i=j$ entonces $a_{ii}=a_i$ y $b_{ii}=b_i$, donde a_i y b_i son los parámetros para sustancias puras. Para los parámetros cruzados, van der Waals sugirió las siguientes reglas de combinación:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.13)$$

El parámetro k_{ij} , conocido como parámetro de interacción binaria, corrige el promedio geométrico dado por la ec. 3.13. Para mezclas de sustancias no polares, este parámetro es muy cercano al cero. Para el co-volumen:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.14)$$

De la combinación de las ecs 3.12 y 3.14 se obtiene una regla de mezclado más sencilla para b .

$$b(\mathbf{x}) = \sum_i x_i b_i \quad (3.15)$$

3.5 Regla de combinación del término asociativo CTS

Las reglas de combinación para los parámetros de asociación cruzada v_{ij} y ε_{ij} que mejor se ajustan a los datos experimentales [26] son:

$$v_{ij} = \min(v_i, v_j) \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \quad (3.17)$$

Para el volumen de asociación se usa como regla de combinación el valor mínimo, se espera que el fenómeno de asociación sea controlado por la especie que tiene menor valor numérico de v_{ij} . Si las moléculas no son capaces de asociarse estos parámetros son cero.

3.6 Regla de combinación del término asociativo CPA

Hay dos elecciones de reglas de combinación para los parámetros de asociación cruzada que se ajustan a los datos experimentales las llamadas CR-1 y ECR [12].

La única diferencia entre estas reglas es la forma de estimar el volumen de asociación cruzado β . La energía de asociación cruzada está dada por:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (3.18)$$

El volumen de asociación cruzado, en la regla ECR, está dado por:

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \frac{\sqrt{b_i b_j}}{b_{ij}} \quad (3.19)$$

y en la CR-1:

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (3.20)$$

En la regla ECR, la inclusión de los co-volúmenes es importante para pares de moléculas de tamaños muy distintos, como por ejemplo agua con alcoholes pesados o glicoles. Derawi et al [13] mostraron que, entre muchas reglas propuestas, las reglas CR-1 y ECR poseen algún fundamento físico; la media aritmética de la energía de asociación cruzada es proporcional a la entalpia de los enlaces de hidrógeno, mientras que la media geométrica del volumen de asociación cruzada está relacionada con la entropía cruzada de los enlaces de hidrógeno. Ambas reglas conducen a resultados similares para pares de tamaños similares, pero CR-1 es la única opción para sistemas agua-alcoholes pesados. Por lo tanto, en este trabajo, se decidió emplear CR-1.

3.7 Determinación de raíces y fugacidades para CTS.

La ecuación CTS puede ser reescrita como un polinomio de la compresibilidad. En una mezcla donde sólo una sustancia se asocia, la ecuación (3.5) multiplicada por v/RT asume la forma:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT(v+b)} - \frac{x_1 v_{11} f_{11}}{v + x_1 v_{11} f_{11}} \quad (3.21)$$

donde el subíndice uno, indica el componente que se está asociando.

Multiplicando y dividiendo los numeradores y denominadores de los términos del lado derecho de esta ecuación por p/RT :

$$z = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z+B} - \frac{x_1 C}{z+x_1 C} \quad (3.22)$$

donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad (3.23)$$

$$B = \frac{pb}{RT} \quad (3.24)$$

$$C = \frac{pv_{11}f_{11}}{RT} \quad (3.25)$$

La ec. 3.22 puede ser reescrita en forma de polinomio:

$$z^4 + z^3(x_1 C - 1) + z^2[A - B(B+1)] + z[Ax_1 C - Bx_1 C(B+1) - AB] - Bx_1 C(A+B) = 0 \quad (3.26)$$

En la ecuación (3.26) se ejemplifica el caso donde solo una sustancia es capaz de asociarse. Cuando más sustancias se asocian, el procedimiento para la determinación del polinomio es similar.

En cuanto a sus raíces, la interpretación es similar a la que se hace para las cúbicas convencionales; conforme a lo demostrado por Reynoso, Tellez y Medeiros [14], son posibles dos casos: (i) se presentan tres raíces reales mayores que el co-volumen; la raíz menor corresponderá a la fase líquida y la mayor a la fase vapor; (ii) sólo hay una raíz real positiva mayor que el co-volumen, lo cual indica que únicamente está presente una fase, gas o líquido.

Para las fases fluidas es necesario el cálculo de las fugacidades con el fin de describir el equilibrio. Una vez que se obtuvo el factor de compresibilidad, se puede calcular el coeficiente de fugacidad. A partir de la ecuación 2.31 se puede obtener el coeficiente de fugacidad dada una ecuación de estado. El coeficiente de fugacidad con la ecuación de estado CTS se puede expresar de la siguiente manera:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^{ideal} + \hat{\mu}_i^{asoc}}{RT} - \ln z \quad (3.27)$$

donde

$$\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^{ideal} = \frac{b'_i}{v+b} - \ln\left(\frac{v}{v-b}\right) + \frac{a}{b}\left(\frac{a'_i}{a} - \frac{b'_i}{b}\right) \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) - \frac{ab'_i}{b(v+b)} \quad (3.28)$$

$$\hat{\mu}_i^{asoc} = \ln\left(\frac{v}{v - \sum_j x_j C_{ij}}\right) - \sum_k \frac{x_k C_{ki}}{v - \sum_j x_j C_{kj}} \quad (3.29)$$

Donde a'_i y b'_i están definidos por:

$$a'_i = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a \right)_{T, N_j} \quad (3.30)$$

$$b'_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} Nb \right)_{N_j} \quad (3.31)$$

$$C_{ij} = v_{ij} f_{ij} \quad (3.32)$$

Las derivadas de Nb y N^2a con respecto a N_i van a depender de las reglas de combinación y de mezclado. Para las reglas convencionales de van der Waals, se puede demostrar que:

$$b'_i = b_i \quad (3.33)$$

$$a'_i = 2 \sum_{j=1}^c x_j a_{ij} \quad (3.34)$$

3.8 Determinación de raíces y fugacidades para CPA

La compresibilidad para la ecuación CPA está dada por dos términos. El primero dado por la ecuación de estado SRK (interacciones de dispersión) y el término de asociación que considera diferentes tipos de asociación.

$$z = z^{SRK} + z^{asoc} \quad (3.35)$$

$$z^{SRK} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (3.36)$$

y de acuerdo a lo propuesto por Michelsen y Hendriks[9] la expresión general simplificada para el término de asociación es:

$$z^{asoc} = -\frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial v} \right) \sum_i \sum_{A_i} x_i (1 - X^{A_i}) \quad (3.37)$$

donde ρ es la densidad molar igual a $1/v$. El coeficiente de fugacidad se determina a partir de la ecuación (3.27), con el término ideal y de SRK de la ecuación (3.28) y el término de asociación de acuerdo a las expresiones desarrolladas por Michelsen y Hendriks [9]:

$$\hat{\mu}_i^{asoc} = RT \left[\sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{h}{2} \frac{\partial \ln g}{\partial N_i} \right] \quad (3.38)$$

$$h = \sum_i N_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3.39)$$

3.9 Regla de mezclado no convencional

El principal problema de las mezclas agua-hidrocarburos es que las reglas de mezclado convencionales no pueden describir de forma adecuada las solubilidades de los hidrocarburos en la fase acuosa. La regla de vdW es incapaz de predecir el mínimo de la solubilidad a temperaturas cercanas al ambiente debido al efecto hidrofóbico. Es un hecho que las interacciones agua-agua son afectadas por la presencia de un soluto hidrofóbico. La descripción de estas mezclas en fase líquida es de importancia en la formación de hidratos. Para superar este problema, se han propuesto diversas reglas de mezclado para correlacionar las solubilidades mutuas de las mezclas agua-hidrocarburos.

Para el uso con ecuaciones cúbicas, Kabadi y Danner [15], Michel et al. [16] y Nasrifar y Moshfeghian [17] han presentado correcciones para el término dispersivo agua-agua que incluye una función para cuantificar el efecto de la presencia de hidrocarburos. Sin esta corrección, las solubilidades calculadas de los hidrocarburos en agua son extremadamente menores que las medidas

experimentalmente. En el caso de la ecuación de estado CPA, la corrección no necesita ser tan drástica, ya que cómo se muestra en los estudios publicados por Oliveira et al. [18] y Yakoumis et al. [19], las predicciones con las reglas convencionales de mezclado son relativamente razonables, aunque es incapaz de predecir el mínimo observado de la solubilidad del soluto hidrofóbico con respecto a la temperatura.

La corrección para el parámetro dispersivo agua-agua propuesta por Danner y Kabadi está dada por:

$$(a_1)_{efectivo} = a_1(T)\beta(x_i) \quad (3.40)$$

donde con el subíndice 1 se hace referencia al agua, x_i es la fracción molar del soluto y β es una función de corrección que contempla la presencia de un soluto. Michel et al. [16] sugirieron una función que tiende a uno en ausencia de soluto. La función propuesta es:

$$\beta(T, \mathbf{x}) = 1 + \sum_{i=2}^{n_c} \delta_i(T) x_i \exp(-\alpha x_i) \quad (3.41)$$

donde n_c es el número de componentes y δ es una función que depende solo de la temperatura y del soluto en cuestión.

Para utilizar con la ecuación CPA, esta función fue seleccionada por Medeiros [4] con $\alpha=10$, por su simplicidad. Para estimar la dependencia δ_i con la temperatura, la función que mejor correlacionó a los datos experimentales tiene la forma:

$$\delta_i(T) = \tau_i + \eta_i \ln(T) \quad (3.42)$$

En este trabajo, se utilizará esta ecuación en las reglas de mezclado de la ecuación CPA. Para la ecuación CTS, la función que mejor ajustó a los datos experimentales fue [3]:

$$\delta_i(T) = \tau_i + \exp\left(\frac{\eta_i}{T}\right) \quad (3.43)$$

Para el agua, la derivada del parámetro dispersivo con respecto a la cantidad de materia está dada por:

$$a'_1 = 2x_1\beta - x_1^2 a_{11} \sum_{j=2}^{n_c} x_j \beta'_j + 2 \sum_{j=2}^{n_c} x_j a_{1j} \quad (3.44)$$

y para el soluto hidrofóbico:

$$a'_i = x_i^2 a_{11} \left(\beta'_i - \sum_{j=2}^{n_c} x_j \beta'_j \right) + 2 \sum_{j=1}^{n_c} x_j a_{ij} \quad (3.45)$$

donde β'_i es la derivada de la corrección que está dada por:

$$\beta'_i = \delta_i (1 - \alpha x_i) \exp(-\alpha x_i) \quad (3.46)$$

En el siguiente capítulo se abordará el modelo de van der Waals y Platteeuw y cómo se emplea este modelo para el cálculo del potencial químico del agua en la fase hidrato.

Referencias

- [1] Medeiros, Milton, and Pablo Téllez-Arredondo. "Cubic two-state equation of state for associating fluids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.15 (2008): 5723-5733.
- [2] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "An equation of state for associating fluids." *Industrial & engineering chemistry research* 35.11 (1996): 4310-4318.
- [3] Medeiros, Milton, and Cristel Carolina Brindis-Flores. "Mutual Solubility of Water and Hydrocarbons: A New Mixing Rule and the Development of a Predictive Scheme via the Cubic Two-State Equation of State." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.8 (2017): 2277-2286.
- [4] Medeiros, Milton. "Mutual solubilities of water and hydrocarbons from the Cubic plus Association equation of state: A new mixing rule for the correlation of observed minimum hydrocarbon solubilities." *Fluid Phase Equilibria* 368 (2014): 5-13.
- [5] Wertheim, M. S. "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics." *Journal of statistical physics* 35.1-2 (1984): 19-34.
- [6] Wertheim, M. S. "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations." *Journal of statistical physics* 35.1-2 (1984): 35-47.
- [7] Wertheim, M. S. "Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites." *Journal of statistical physics* 42.3-4 (1986): 459-476.
- [8] Wertheim, M. S. "Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization." *Journal of statistical physics* 42.3-4 (1986): 477-492.
- [9] Michelsen, Michael L., and Eric M. Hendriks. "Physical properties from association models." *Fluid phase equilibria* 180.1-2 (2001): 165-174.
- [10] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures." *Fluid Phase Equilibria* 158 (1999): 201-209.

- [11] Huang, Stanley H., and Maciej Radosz. "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29.11 (1990): 2284-2294.
- [12] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems." *Industrial & engineering chemistry research* 45.14 (2006): 4855-4868.
- [13] Derawi, Samer O., et al. "Extension of the cubic-plus-association equation of state to glycol-water cross-associating systems." *Industrial & engineering chemistry research* 42.7 (2003): 1470-1477.
- [14] Reynoso-Lopez, Rodolfo, Pablo Téllez-Arredondo, and Milton Medeiros. "The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes." *Fluid Phase Equilibria* 297.1 (2010): 98-106.
- [15] Kabadi, Vinayak N., and Ronald P. Danner. "A modified Soave-Redlich-Kwong equation of state for water-hydrocarbon phase equilibria." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24.3 (1985): 537-541.
- [16] Michel, Stefan, Herbert H. Hooper, and John M. Prausnitz. "Mutual solubilities of water and hydrocarbons from an equation of state. Need for an unconventional mixing rule." *Fluid Phase Equilibria* 45.2-3 (1989): 173-189.
- [17] Nasrifar, Kh, and M. Moshfeghian. "Liquid-liquid equilibria of water-hydrocarbon systems from cubic equations of state." *Fluid phase equilibria* 193.1-2 (2002): 261-275.
- [18] Oliveira, M. B., J. A. P. Coutinho, and A. J. Queimada. "Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS." *Fluid Phase Equilibria* 258.1 (2007): 58-66.
- [19] Yakoumis, Iakovos V., et al. "Prediction of phase equilibria in binary aqueous systems containing alkanes, cycloalkanes, and alkenes with the cubic-plus-association equation of state." *Industrial & engineering chemistry research* 37.10 (1998): 4175-4182.
- [20] Medeiros, Milton. *Equilibrios De Fases y Químico*. 1st ed., Universidad Nacional Autónoma de México, 2017. Capítulo 13.
- [21] Smith, J.M, et al. *Introducción a La termodinámica En ingeniería química*. 7th ed., McGraw-Hill Interamericana, 2015 : 726-727.
- [22] Cerdeirina, Claudio A., et al. "Temperature dependence of the excess molar heat capacities for alcohol-alkane mixtures. Experimental testing of the predictions from a two-state model." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.1 (2002): 185-191.

[23] Cerdeiriña, Claudio A., et al. "Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association." *The Journal of chemical physics* 120.14 (2004): 6648-6659.

[24] Medeiros, Milton, et al. "Temperature dependence of the heat capacity and vapor pressure of pure self-associated liquids. A new correlation based on a two-state association model." *Industrial & engineering chemistry research* 45.6 (2006): 2150-2155.

[25] Cerdeirina, Claudio A., et al. "Heat capacity of associated systems. Experimental data and application of a two-state model to pure liquids and mixtures." *The Journal of Physical Chemistry B* 111.5 (2007): 1119-112

[26] Reynoso-Lopez, Rodolfo, Pablo Téllez-Arredondo, and Milton Medeiros. "The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes." *Fluid Phase Equilibria* 297.1 (2010): 98-106.

4. Modelo van der Waals y Platteeuw

La formación de una fase sólida ocurre por la inestabilidad termodinámica de la mezcla en una sola fase, resultado del fenómeno de hidratación hidrofóbica. Una buena aproximación para la descripción del comportamiento de estas mezclas es el equilibrio termodinámico (térmico, mecánico y material). Según esta teoría, los potenciales químicos (o fugacidades) de los compuestos en las fases formadas se igualan en el equilibrio. Entonces, modelos que puedan predecir las fugacidades permitirán la determinación de las condiciones (temperatura, presión y composiciones) en que se forman estos sólidos. El estudio de los hidratos, entonces, requiere de modelos para la descripción de las fases fluidas y sólida. Para las fases fluidas se usaron las ecuaciones de estado presentadas en el capítulo anterior. Para la fase sólida, el modelo normalmente empleado es el propuesto por van der Waals y Platteeuw (vdWP) [1], que asume que el hidrato es una solución sólida formada por una estructura de moléculas de agua enclaustrando un soluto hidrofóbico. A partir de un tratamiento termodinámico-estadístico se llega a la expresión para el cálculo de la fugacidad del agua en la estructura del hidrato.

4.1 Función de partición gran canónica.

Las aproximaciones fundamentales del modelo vdWP [1] están basadas en las posibles estructuras (SI, SII y SH) y son las siguientes:

- El potencial químico de las moléculas hospedadoras (agua) en el enrejado no depende de la ocupación de la cavidad, es decir, las moléculas huéspedes no distorsionan la cavidad.
- Cada cavidad sólo puede contener una molécula huésped.
- La energía de cada molécula huésped no depende del número y de los tipos de otras moléculas huésped.
- No existen efectos cuánticos. Las estadísticas clásicas son válidas.

Bajo estas hipótesis, la función de partición canónica se puede escribir como el producto de tres factores independientes:

$$Q = Q_{\beta} Q_{ji} Q_{id} \quad (4.1)$$

El factor Q_{β} corresponde a la función de partición canónica del enrejado de agua vacío y el subíndice β se refiere a la propiedad del hidrato vacío. El factor Q_{ji} corresponde al número de formas que se pueden distribuir moléculas huéspedes indistinguibles de tipo J en cavidades distinguibles del tipo i , con un máximo de un huésped por cavidad. La última contribución es la ideal; corresponde a la contribución de todas las partículas a la función de partición, es decir, es el producto de todas las funciones individuales de partición de partículas, $q_{J,i}$. El subíndice en mayúsculas corresponde al huésped y el subíndice en minúsculas a los distintos tipos de cavidades. La función de partición gran canónica bajo estas aproximaciones está dada por [2]:

$$\Xi = \exp\left(\frac{-A^\beta}{kT}\right) \prod_i \left(1 + \sum_J q_{J,i} \lambda_J\right)^{v_i N_w} \quad (4.2)$$

donde v_i es el número de cavidades tipo i por molécula de agua, y N_w es el número de moléculas de agua de la cavidad, λ_J la actividad absoluta de cada molécula $\lambda = e^{\mu/kT}$, A^β es la energía de Helmholtz del enrejado de moléculas de agua, k es la constante de Boltzmann. Para la estructura tipo SI, la cavidad pequeña corresponde a $v_s=1/23$ y para la cavidad grande, $v_l=3/23$; para la estructura SII, $v_s=2/17$ y $v_l=1/17$, los subíndices s y l hacen referencia a la cavidad pequeña y grande. El desarrollo completo puede verse en la referencia [2].

4.2 Potencial químico del agua en el hidrato.

Para poder calcular las condiciones de equilibrio de fases es necesario obtener una expresión para el potencial químico del agua en la fase hidrato. Relacionando las funciones de partición con sus propiedades termodinámicas a nivel macroscópico se llega a:

$$kTd \ln \Xi = (-k \ln \Xi + S) dT + p dV - \mu_w^H dN_w + \sum_J kT N_J d \ln \lambda_J \quad (4.3)$$

Donde el superíndice H hace referencia al hidrato y el subíndice W a la propiedad del agua.

Con esta ecuación se pueden obtener las propiedades del hidrato: número de moléculas huéspedes totales N_J , y potencial químico μ^H . A partir del potencial químico se puede obtener una expresión para la fugacidad de los huéspedes en el hidrato; estas fugacidades deben ser iguales a las fugacidades de los compuestos en las fases en equilibrio. La cantidad de moléculas huésped total J , se obtiene diferenciando $\ln \Xi$ con respecto a la actividad absoluta λ_J :

$$N_J = \sum_i N_{ji} = \lambda_J \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_J} \right)_{T, V, N_w, \lambda_{k \neq j}} = \sum_i \frac{v_i N_w q_{ji}}{1 + \sum_J q_{Ji} \lambda_J} \lambda_J \quad (4.4)$$

Para determinar la probabilidad de encontrar una molécula J en una cavidad i (θ_{ji}), se debe dividir el número de moléculas J en la cavidad i entre el número total de cavidades tipo i , $v_i N_w$.

$$\theta_{ji} = \frac{N_{ji}}{v_i N_w} = \frac{q_{ji} \lambda_J}{1 + \sum_J q_{Ji} \lambda_J} \quad (4.5)$$

Además, a partir de la ec. (4.2) se puede obtener el potencial químico del agua en la fase del hidrato.

$$\frac{\mu_W^H}{kT} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_A,\lambda_M} = \frac{\mu_W^\beta}{kT} - \sum_i v_i \ln \left(1 + \sum_j q_{ji} \lambda_j \right) \quad (4.6)$$

Según el modelo de Langmuir, la fracción de cavidades ocupadas puede ser determinada por:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} f_j}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \quad (4.7)$$

Las constantes C_{ji} se ajustan a condiciones experimentales de hidratos. La fugacidad del huésped f_j puede ser determinada con una ecuación de estado capaz de describir la fase fluida en equilibrio. En este trabajo se usaron las ecuaciones CPA y la CTS. Se considera que $q_{ji} \lambda_j = C_{ji} f_j$ que, cuando se sustituye en (4.6) lleva a:

$$\frac{\mu_W^H}{kT} = \frac{\mu_W^\beta}{kT} - \sum_i v_i \ln \left(1 + \sum_j C_{ji} f_j \right) \quad (4.8)$$

Pero:

$$\ln \left(1 - \sum_j \theta_{ji} \right) = \ln \left(1 - \sum_j \frac{C_{ji} f_j}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \right) = \ln \left(\frac{1}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \right) = - \ln \left(1 + \sum_j C_{ji} f_j \right) \quad (4.9)$$

Entonces, al sustituirse la ec.(4.9) en la ec.(4.8) se llega a:

$$\frac{\mu_W^H}{kT} = \frac{\mu_W^\beta}{kT} + \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_j \theta_{ji} \right) \quad (4.10)$$

La ecuación (4.10) permitirá el cálculo del potencial químico del agua en el hidrato.

4.3 Interpretación de constantes de Langmuir para hidratos.

Se puede hacer una analogía de la adsorción de Langmuir con el proceso de enclatración de un huésped en la cavidad del hidrato. Para hacer más clara esta analogía es necesario considerar la derivación de la isoterma de adsorción de Langmuir [2,3,14].

Por ejemplo, la rapidez de adsorción es proporcional a los sitios vacantes $(1-\theta_j)$, y a la fugacidad del huésped en la fase fluida f_j

$$r_a = k_a (1 - \theta_j) f_j \quad (4.11)$$

Donde k_a es la constante de adsorción. La rapidez de desorción es proporcional a la fracción de monocapa ocupada θ_j

$$r_d = k_d(\theta_j) \quad (4.12)$$

k_d es la constante de desorción. En el equilibrio, la rapidez de adsorción y desorción se igualan y esto da lugar a la isoterma de Langmuir.

$$\theta_j = \frac{k_a j_j}{k_d + k_a j_j} = \frac{K f_j}{1 + K f_j} \quad (4.13)$$

$K = k_a/k_d$ es la constante de equilibrio de adsorción, equivalente a C_{ij} que es la constante de Langmuir. En un hidrato simple donde sólo hay un componente huésped, y si sólo se considera un tipo de cavidad, la fracción de sitios ocupados en la monocapa es similar a la fracción de cavidades ocupadas de tipo i :

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} f_j}{1 + C_{ji} f_j} \quad (4.14)$$

Nótese que, si el producto $C_{ji} f_j$ adquiere valores muy grandes, esta fracción tiende a uno; este producto se interpreta como la medida de atracción del enrejado para una especie enclatrada. Por ejemplo, entre más grande sea $C_{ji} f_j$, mayor será la atracción del enrejado para una especie. Si se toma la fugacidad como una “presión corregida”, entonces presiones altas provocan el llenado de la cavidad. Cabe notar que las interpretaciones dadas son a una temperatura fija para cada molécula retenida en un sitio cavidad individual. La ecuación de Langmuir para hidratos también depende del tamaño de la cavidad, del tipo de gas huésped, de la temperatura y de la presión.

4.4 Constantes de Langmuir

Existen dos métodos para determinar las constantes de Langmuir. El primero, a partir del potencial de celda, y el segundo a través de una expresión empírica que se utiliza en este trabajo debido a su simplicidad y a los resultados exitosos que se han reportado [2-4]. Las constantes de Langmuir están relacionadas con las energías intermoleculares entre el huésped y la cavidad. Para obtener estas constantes se considera que:

- La función de partición del movimiento interno de la molécula huésped es de un gas ideal. Esto está fundamentado por los resultados espectroscópicos por Davidson [5] y Davidson y Ripmeester [6].
- La energía potencial de una molécula huésped dentro de la cavidad está dada por el potencial simétrico $w(r)$ propuesto por Lennard-Jones y Devonshire [7].
- Las interacciones del huésped con las moléculas de agua más cercanas del enrejado esférico se suman en parejas.

El potencial de Kihara [8] es el potencial usado en este método; los parámetros (a, σ, ε) se ajustan a los datos experimentales de disociación de hidratos. El potencial es una función de la distancia de separación, es única para cada tipo molécula y está dado por:

$$\Phi(r) = \infty \text{ para } r \leq (a_g + a_w) \quad (4.15)$$

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right\} \text{ para } r > (a_g + a_w) \quad (4.16)$$

donde r es la distancia entre centros moleculares, σ es la distancia que resulta un potencial nulo, a es el radio esférico del núcleo, el subíndice g se refiere al huésped y w para agua, ε es el potencial de máxima atracción a $r = \sqrt[6]{2\sigma}$. El potencial de celda $w(r)$ está dado por:

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (4.17)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (4.18)$$

donde z es el número de coordinación (número de moléculas de agua de la cavidad), R es el radio libre de la cavidad esférica, N esta indicado como en la ec.(4.17) y r es la distancia de la molécula huésped al centro de la cavidad. Con estas aproximaciones, van der Waals y Platteeuw [1] obtuvieron una expresión para calcular las constantes de Langmuir en términos del potencial del huésped en la cavidad.

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp \left[\frac{w(r)}{kT} \right] r^2 dr \quad (4.19)$$

Por otro lado, Parrish y Prausnitz [9] propusieron una ecuación empírica para el cálculo de las constantes de Langmuir.

$$C_{ji} = \frac{A_{ji}}{T} \exp \left(\frac{B_{ji}}{T} \right) \quad (4.20)$$

Donde A_{ji} y B_{ji} son parámetros que se ajustan a datos experimentales de equilibrio de tres fases L-H-V, es decir líquido, hidrato y vapor. Parrish y Prausnitz establecen que ambos enfoques funcionan de manera similar en un intervalo de temperatura de 260-300K.

4.5 Fugacidad del agua en el hidrato vacío.

Existen dos enfoques para obtener las propiedades del hidrato vacío. En el primero se relaciona el hidrato vacío con agua/hielo puro en algunas condiciones de referencia; para este propósito se usan las siguientes expresiones [7].

$$f_w^{EH} = f_w^{I/L_0} \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{EH-I/L_0}}{RT}\right) \quad (4.21)$$

$$\frac{\Delta\mu_w^{EH-I/L_0}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{EH-I/L_0}}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_w^{EH-I/L_0} p}{R\bar{T}} \quad (4.22)$$

El superíndice EH indica la fase de hidrato vacío, I la fase hielo del agua, y L_0 la fase líquida pura. T_0 es la temperatura de referencia (punto de fusión del agua), $\Delta\mu_w^{EH-I/L_0}$ es el cambio de potencial químico provocado por un cambio de fase de hielo o agua pura al hidrato vacío, $\Delta h_w^{EH-I/L_0}$ es el cambio de entalpia debido a la formación del hidrato a partir de la fase condensada (hielo o agua) y $\Delta V_w^{EH-I/L_0}$ las diferencias de volumen entre el hidrato y la fase condensada. \bar{T} es la temperatura promedio de la temperatura de referencia y la temperatura del sistema.

El método depende de las expresiones empleadas para calcular $\Delta\mu_w^0$, $\Delta h_w^{EH-I/L_0}$ y el $\Delta V_w^{EH-I/L_0}$. Calculadas estas propiedades y la f_w^{I/L_0} calculada con la ecuación de estado. Las constantes de Langmuir deben ser ajustadas para realizar predicciones de la formación de los hidratos.

El segundo método, el cual se empleará en este trabajo, trata a la fase de hidrato vacío como una fase sólida. De esta forma el cálculo de la fugacidad del hidrato vacío se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Llevar al sistema desde una presión de gas ideal hasta la presión de equilibrio con su fase condensada.
- Llevar desde la presión de equilibrio de la fase condensada hasta la presión final del sistema.

$$\ln \Phi_i = \int_0^{p_i^{sat}} \frac{v_i^v}{RT} - \frac{1}{p} dp + \int_{p_i^{sat}}^p \frac{v_i^\alpha}{RT} - \frac{1}{p} dp \quad (4.23)$$

El primer término de la parte derecha se rescribe como:

$$\ln \Phi_i^{sat} = \int_0^{p_i^{sat}} \frac{z-1}{p} dp \quad (4.24)$$

De la integración de la ecuación (4.23) se obtiene:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^{sat}}^p v_i^\alpha dp \quad (4.25)$$

$$f_i = \Phi_i^{sat} p_i^{sat} \exp \int_{p_i^{sat}}^p \frac{v_i^\alpha}{RT} dp \quad (4.26)$$

La fugacidad de interés es la del agua en el hidrato:

$$f_w^{EH} = \Phi_w^{EH} p_w^{EH} \exp \int_{p_w^{EH}}^p \frac{v_w^{EH}}{RT} dp \quad (4.27)$$

Φ_w^{EH} se fija como la unidad, y p_w^{EH} es calculada a partir de ecuaciones empíricas propuestas por Sloan[10]:

$$\ln p_w^{EH} = 17.440 - 6003.9/T \text{ para estructura I} \quad (4.28)$$

$$\ln p_w^{EH} = 17.332 - 6017.6/T \text{ para estructura II} \quad (4.29)$$

Hay varias propuestas para el cálculo del volumen molar; en este trabajo se usará la correlación propuesta por Avlonitis [11]. Los volúmenes molares de hidratos I y II se ajustaron a los datos experimentales de difracción de rayos X obtenidos por Davidson et. al [12-13] con la siguiente ecuación:

$$v_w^{EH} = v_0 \left[1 + k_1(T - T_0) + k_2(T - T_0)^2 + k_3(T - T_0)^3 \right] \quad (4.30)$$

Los parámetros de la ecuación (4.30) se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 - Parámetros para el volumen molar del hidrato

Estructura	$v_0 \times 10^6 (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$	$k_1 \times 10^4 (\text{K}^{-1})$	$k_2 \times 10^7 (\text{K}^{-2})$	$k_3 \times 10^{10} (\text{K}^{-3})$
SI	22.35	3.1075	5.9537	1.3707
SII	22.57	1.9335	2.1768	-1.4786

Referencias

- [1] van der Waals, J. H., and J. C. Platteeuw. "Clathrate solutions." *Advances in chemical physics* (1959): 1-57.
- [2] Sloan Jr, E. Dendy, and Carolyn Koh. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, 2007.
- [3] Galicia-Andrés, Edgar, and Milton Medeiros. "Hydrate Equilibrium Modelling with the Cubic two-state Equation of State." *Journal of the Mexican Chemical Society* 60.4 (2016): 226-237.

- [4] Kontogeorgis, Georgios M., and Georgios K. Folas. *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. John Wiley & Sons, 2009.
- [5] Davidson, D. W. "The motion of guest molecules in clathrate hydrates." *Canadian Journal of Chemistry* 49.8 (1971): 1224-1242.
- [6] MacNicol, D. D., J. E. D. Davies, and J. L. Atwood, eds. *Inclusion compounds*. Academic Press, 1984.
- [7] Lennard-Jones, J. E., and A. F. Devonshire. "Critical phenomena in gases. II. Vapour pressures and boiling points." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1938): 1-11.
- [8] Kihara, Taro. "The second virial coefficient of non-spherical molecules." *Journal of the Physical Society of Japan* 6.5 (1951): 289-296.
- [9] Parrish, William R., and John M. Prausnitz. "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 11.1 (1972): 26-35.
- [10] Sloan, E. D. "Gas hydrates of natural gases.–2nd ed." (1998).
- [11] Avlonitis, Dimitrios. "The determination of Kihara potential parameters from gas hydrate data." *Chemical engineering science* 49.8 (1994): 1161-1173.
- [12] Davidson, D. W., et al. "Some physical and thermophysical properties of clathrate hydrates." *Inclusion Phenomena in Inorganic, Organic, and Organometallic Hosts*. Springer, Dordrecht, 1987. 219-223.
- [13] Davidson, D. W., Y. P. Handa, and J. A. Ripmeester. "Xenon-129 NMR and the thermodynamic parameters of xenon hydrate." *The Journal of Physical Chemistry* 90.24 (1986): 6549-6552.
- [14] Langmuir, Irving. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids." *Journal of the American chemical society* 38.11 (1916): 2221-2295.

5. Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan los resultados, así como su discusión. Se usaron las ecuaciones de estado CTS [1] y CPA [2] para correlacionar los datos experimentales de hidratos. Los cálculos se realizaron usando el programa MathCad. Los pasos que se siguieron en el cálculo de presiones de equilibrio de formación de hidratos para las fases L-H-V, fueron los siguientes.

- Se usaron reglas de mezclado no cuadráticas para las mezclas fluidas agua-solutos hidrofóbicos; algunos de los parámetros de estas reglas han sido publicados [3,4], y los demás se obtuvieron en este trabajo.
- Se correlacionaron los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de agua-compuestos hidroxilados con las ecuaciones de estado CTS y CPA, esto con el fin de obtener los parámetros interacción binaria k_{12} .
- Se determinaron los parámetros de la ecuación empírica propuesta por Parrish y Prausnitz para el cálculo de las constantes de Langmuir.
- Se hicieron predicciones de la formación de hidratos en presencia de inhibidores, usando los parámetros obtenidos en los pasos previos.

A continuación, se describen los resultados de cada uno de estos pasos. En el apéndice A, se muestran los parámetros usados en este trabajo, publicados en trabajos previos [1,5-8].

5.1 CTS y CPA con reglas de mezclado no convencionales

La regla de mezclado vdW es insuficiente para predecir solubilidades del hidrocarburo en la fase acuosa, se necesita una regla más sofisticada. La propuesta del presente trabajo fue emplear la regla de mezclado MM [4] para la CPA y la regla de mezclado MB [3] para la CTS. Estas reglas son descritas en el capítulo 3 por las ecuaciones (3.41), (3.42) y (3.43) y, como se menciona en el capítulo 3, corrigen el parámetro dispersivo agua-agua debido a la presencia de un soluto hidrofóbico. Para el caso de mezclas binarias estas reglas son:

$$\beta(T, \mathbf{x}) = 1 + \delta_2(T)x_2 \exp(-\alpha x_2) \quad (3.41)$$

$$\delta_2(T) = \tau_2 + \eta_2 \ln(T) \text{ para CPA} \quad (3.42)$$

$$\delta_2(T) = \tau_2 + \exp\left(\frac{\eta_2}{T}\right) \text{ para CTS} \quad (3.43)$$

Se espera una mejor predicción de la solubilidad del hidrocarburo y mejores resultados en el modelado de presiones de formación de hidratos.

Para correlacionar las solubilidades mutuas solutos-agua fue necesario obtener los parámetros k_{12} , η y τ . Los parámetros reportados en literatura y los que se obtuvieron en este trabajo se presentan en las Tablas 5.1 y 5.2. Para determinarlos, se correlacionaron los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido, minimizando la siguiente función:

$$F(\boldsymbol{\Omega}) = \frac{1}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{EdE}(\boldsymbol{\Omega})}{x_i^{exp}} \right)^2 + \frac{1}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left(\frac{w_i^{exp} - w_i^{EdE}(\boldsymbol{\Omega})}{w_i^{exp}} \right)^2 \quad (5.1)$$

Los símbolos x y w indican fracciones molares en la fase no acuosa y acuosa, respectivamente, el superíndice exp se refiere a los datos experimentales, mientras que el superíndice EdE se refiere al cálculo con la ecuación de estado. $\boldsymbol{\Omega}$ es el vector que contiene los parámetros ajustables. Las desviaciones entre las solubilidades calculadas y medidas se determinaron con las siguientes ecuaciones:

$$AAD_1 = \frac{100}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left| \frac{w_1^{exp} - w_1^{EdE}(\boldsymbol{\Omega})}{w_1^{exp}} \right| \quad (5.2)$$

$$AAD_2 = \frac{100}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left| \frac{x_2^{exp} - x_2^{EdE}(\boldsymbol{\Omega})}{x_2^{exp}} \right| \quad (5.3)$$

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran los parámetros de las reglas de mezclado para cada ecuación de estado, así como las desviaciones.

Tabla 5.1 - Parámetros k_{12} , η y τ para CTS usando la regla de mezclado MB.

Substancia	k_{12}	τ_2	η_2	AAD1%	AAD2%	Ref
Metano	0.3281	-0.7137	154.5	4.4	10	[3]
Etano	0.3942	-0.2160	162.4	4.4	7.8	[3]
Propano	0.3757	0.0270	211.4	6.4	3.6	[3]
n-butano	0.4218	0.8656	213.2	8.3	5.1	[3]
I-butano	0.4471	0.8991	237.3	9.7	6.1	[3]
Nitrógeno ^a	0.3088	-0.6011	148.5	1.9	0.2	[9,10]
Dióxido de Carbono ^a	-0.1426	-0.8700	0.147	34	17	[11-13]

^a parámetros calculados en este trabajo.

Tabla 5.2 - Parámetros k_{12} , η y τ para CPA usando la regla de mezclado MM.

Substancia	k_{12}	τ_2	η_2	AAD1%	AAD2%	Ref
Metano ^b	0.0924	10.85	-1.865	7.1	6.1	[4]
Etano ^b	0.1660	9.860	-1.627	4.3	6.0	[4]
Propano ^b	0.0670	11.52	-2.002	3.6	6.4	[4]
n-butano ^b	0.1340	7.814	-1.246	8.9	5.3	[4]
I-butano ^a	0.1410	22.84	-3.642	9.2	6.6	[14,15]
Nitrógeno ^a	-0.1795	8.638	-1.457	0.3	0.4	[9,10]
Dióxido de Carbono ^a	-0.0154	8.756	-1.497	15	45	[11-13]

^a parámetros calculados en este trabajo.

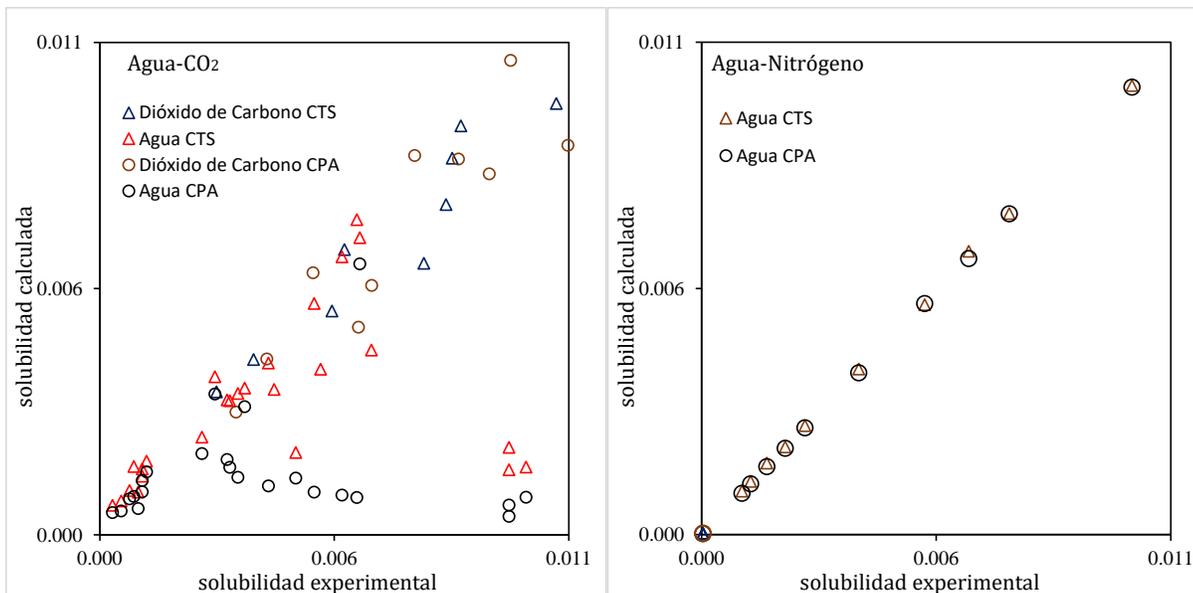
^b η y τ están relacionados en la ecuación de estado CPA por $\tau = 1.7099-4.8986\eta$ [4].

Se correlacionaron datos de equilibrio líquido-vapor de CO₂-agua, nitrógeno-agua, ya que sus parámetros con las reglas de mezclado propuestas no han sido publicados; en el caso de la CPA se correlacionaron datos también para el sistema isobutano-agua. Los intervalos de temperatura y presión de los datos correlacionados se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 – Intervalo de Temperaturas y presiones de los datos correlacionados.

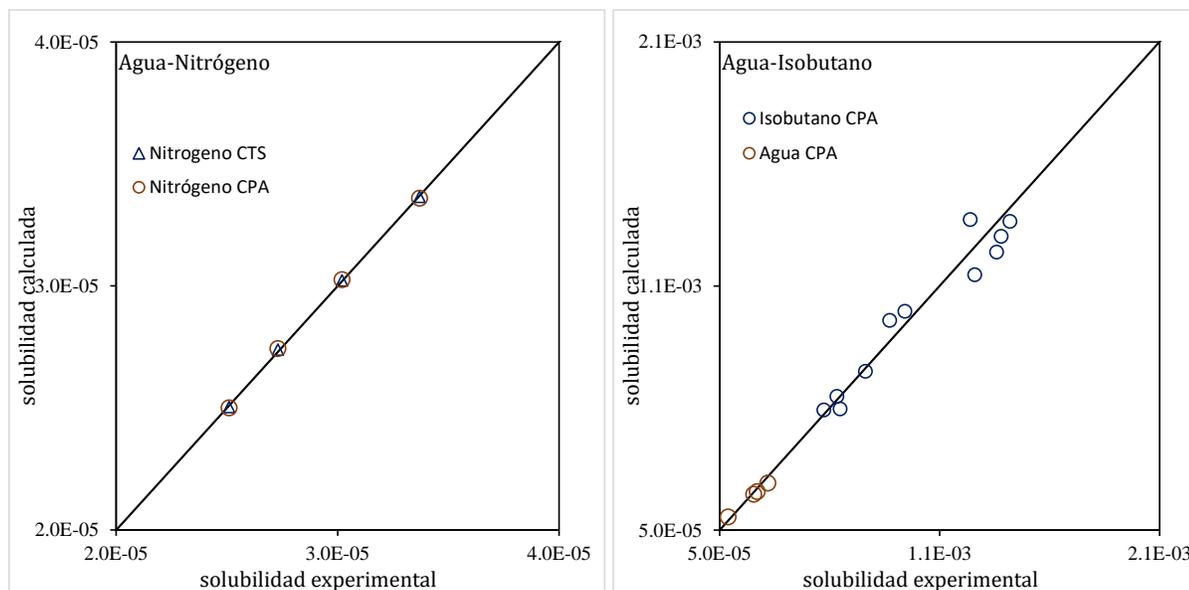
Solubilidad	Intervalo de Temperatura/K	Intervalo de Presión/bar
Isobutano en agua	274.95-293.3	1.55-2.08
Agua en isobutano	280.15-294.94	3.45-4.05
Nitrógeno en agua	283.15-298.15	1.01325
Agua en Nitrógeno	298.14-373.12	21.09-101.52
Dióxido de Carbono en agua	278.22-323.14	4.96-176.80
Agua en Dióxido de Carbono	278.22-323.14	4.96-176.80

En las figuras 5.1a-d se presentan los resultados de los ajustes y los datos experimentales. En la figura 5.1a se observa que las solubilidades del agua en CO₂ calculadas presentan desviaciones importantes. Este comportamiento se hace más evidente en los cálculos con CPA. Algunos estudios [88] demuestran que para mezclas CO₂-agua o alcohol se deben considerar interacciones de asociación cruzada (solvatación). Al modelar el CO₂ como un componente no asociativo, se perderá precisión en los cálculos equilibrio líquido-vapor. Las solubilidades del CO₂ en agua presentaron también desviaciones importantes, por los mismos motivos.



a) solubilidades mutuas agua-CO₂ calculadas con CTS y CPA.

b) solubilidades de agua en nitrógeno calculadas con CTS y CPA.



c) solubilidades de nitrógeno en agua calculadas con CTS y CPA.

d) solubilidades mutuas isobutano-agua calculadas con CPA.

Figura 5.1 Solubilidades calculadas con CPA y CTS contrastadas con datos experimentales. Triángulos: CTS; círculos: CPA.

En las figuras 5.1b y 5.1c se presentan las solubilidades mutuas de la mezcla agua-nitrógeno y en la figura 5.1d se presentan las solubilidades mutuas de la mezcla isobutano-agua. Se observa que las solubilidades calculadas presentan un buen acuerdo con los datos experimentales.

5.2 Equilibrio Líquido-Vapor para mezclas agua- inhibidor

Las interacciones agua-inhibidor son muy fuertes pues estos pares se asocian por puentes de hidrógeno. Son necesarios parámetros de interacción binaria para describir la asociación. Con este propósito se correlacionaron temperaturas, presiones y fracciones molares con el fin de obtener parámetros de interacción binaria representativos. Se correlacionaron los datos experimentales a través de la minimización de la siguiente función:

$$F(\Omega) = \frac{1}{\#datos_f} \sum_1^{\#datos} \left(\frac{f_i^{exp} - f_i^{EdE}(\Omega)}{f_i^{exp}} \right)^2 + \frac{1}{\#datos_x} \sum_1^{\#datos} (x_i^{exp} - x_i^{EdE}(\Omega)) \quad (5.4)$$

donde f representa la propiedad (temperatura o presión) y x las fracciones molares a correlacionar y $\Omega=(k_{12})$. Las desviaciones de estas propiedades fueron calculadas con la siguiente ecuación:

$$AAD_i = \frac{100}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left| \frac{f_i^{exp} - f_i^{EdE}(\Omega)}{f_i^{exp}} \right| \quad (5.5)$$

En las tablas 5.4 y 5.5 se presentan los parámetros de interacción binaria para cada ecuación de estado y la desviación con respecto a los datos experimentales.

Tabla 5.4 - Parámetros de interacción binaria para CTS.

Inhibidor	k_{ij}	ADD $p\%$	ADD $T\%$	ADD $x\%$	ADD $y\%$	Referencias
Metanol	-0.175	2.2	0.2	1.7	1.6	[16-23]
Etanol	-0.212	2.2	0.7	1.9	1.7	[24-28]
MEG	-0.091	3.4	0.2	1.6	0.8	[29-31]
TEG	-0.356	-	2.4	3.3	0.2	[32]

Tabla 5.5 - Parámetros de interacción binaria para CPA.

Inhibidor	k_{ij}	ADD $p\%$	ADD $T\%$	ADD $x\%$	ADD $y\%$	Referencias
Metanol	-0.071	2.0	0.3	1.9	1.7	[16-23]
Etanol	-0.054	4.2	0.7	3.2	0.9	[24-28]
MEG	-0.048	1.8	0.3	2.2	1.8	[29-31]
TEG	-0.115	-	2.8	5.4	0.4	[32]

Ambas ecuaciones de estado demostraron ser capaces de reproducir el equilibrio líquido vapor para los diferentes sistemas aquí estudiados. Las reglas de combinación para CTS son:

$$v_{ij} = \min(v_i, v_j) \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \quad (3.17)$$

Los parámetros de los compuestos puros que se usaron con la CTS se presentan en el apéndice A, tabla A.1. Para la CPA se usó el esquema 2B para alcoholes, y para el agua y glicoles el esquema 4C, de acuerdo a estos esquemas se desarrollará el conjunto de ecuaciones según:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + 1/v \sum_j X_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3.7)$$

Se usó la regla CR-1 descritas por las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (3.18)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (3.20)$$

Los parámetros de los compuestos puros se presentan en el apéndice A, tabla A.2. Los resultados se presentan a continuación en las figuras 5.2 y 5.3.

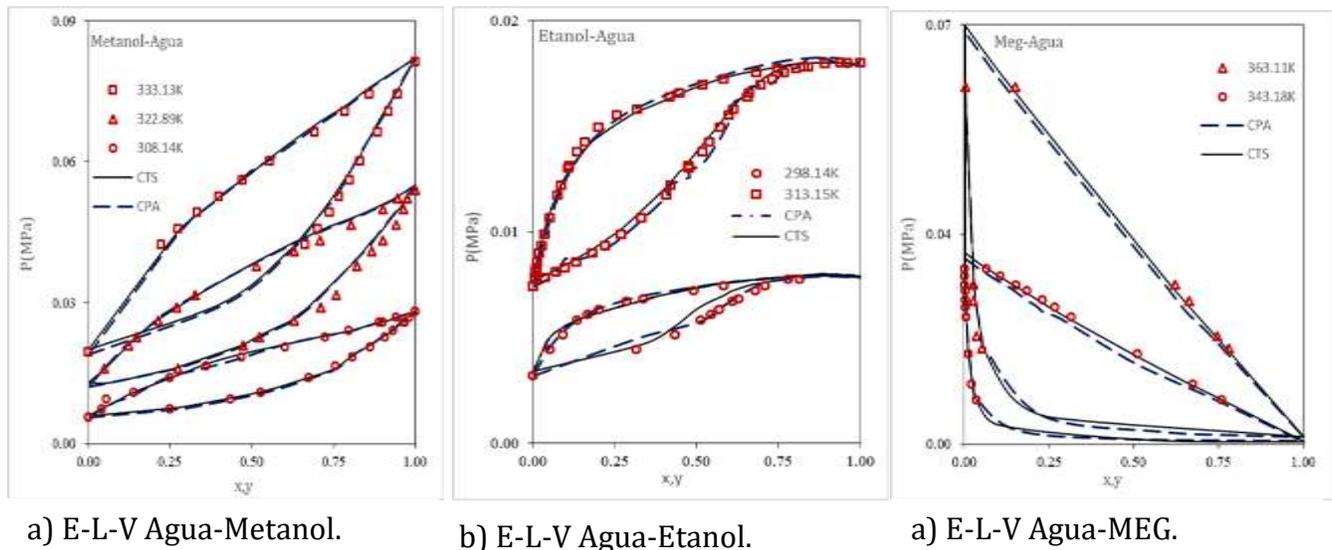
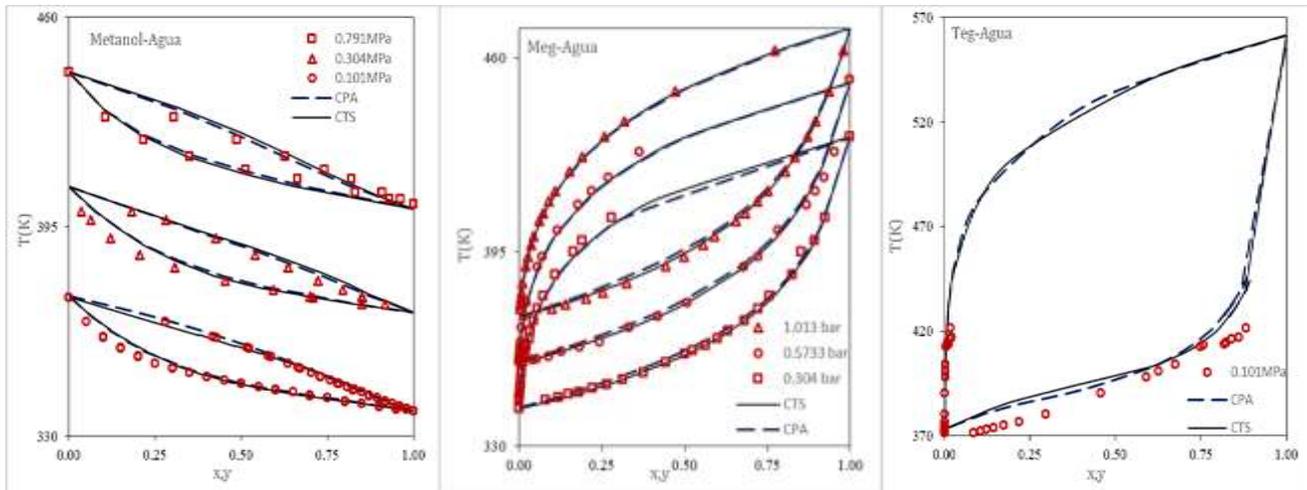


Figura 5.2 - Envoltentes líquido-vapor para mezclas de agua con metanol, etanol y monoetilenglicol (MEG) a temperatura constante. Los símbolos representan los datos experimentales, las líneas continuas el modelado con CTS y CPA.



a) E-L-V Agua-Metanol.

a) E-L-V Agua-MEG.

a) E-L-V Agua-TEG.

Figura 5.3 2 Envolturas líquido-vapor para mezclas de agua con metanol, monoetilenglicol (MEG) y trietilenglicol (TEG) a presión constante. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas el modelado con CTS y CPA.

Ambas ecuaciones, con el parámetro de interacción binaria ajustado, representan bien el equilibrio líquido-vapor. Las desviaciones para el trietilenglicol podrían ser menores si se usara el esquema riguroso con 6 sitios de asociación; es decir dos donantes de protones y 4 aceptores de protones, esquema 6D. La CTS presentó desviaciones menores en todos los casos.

5.3 Determinación de los parámetros de la ecuación de Parrish y Prausnitz para hidratos simples y binarios.

Con los parámetros obtenidos en los pasos anteriores y los publicados en la literatura, se procede a la determinación de las constantes de la ecuación de Parrish y Prausnitz [33], dada por la ecuación:

$$C_{ji} = \frac{A_{ji}}{T} \exp\left(\frac{B_{ji}}{T}\right) \quad (4.20)$$

Para lograr este fin fue necesario correlacionar las presiones de formación de los hidratos a través de la minimización de la siguiente función objetivo:

$$F(\Omega) = \frac{1}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \sqrt{\left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{EdE}(\Omega)}{P_i^{exp}}\right)^2} \quad (5.6)$$

Los resultados de estos ajustes se presentan en las tablas 5.6 y 5.7

Tabla 5.6 - Parámetros de la ecuación empírica de Parrish y Prausnitz usados con la CTS.

Substancia	Estructura	cavidad pequeña		cavidad grande		ADD%
		A / K Pa ⁻¹	B / K	A / K Pa ⁻¹	B / K	
Metano	SI	2.386×10 ⁻²	245.6	1.583×10 ⁻⁶	1478	2.6
	SII	1.069×10 ⁻⁷	2354	2.812×10 ⁻⁹	3194	5.8
Etano	SI	-	-	1.029×10 ⁻⁵	2045	2.4
	SII	-	-	5.409×10 ⁻²	1.116×10 ⁻²	5.5
Propano	SII	-	-	1.937×10 ⁻³	1314	2.9
i-Butano	SII	-	-	2.606×10 ⁻²	712.3	1.6
n-Butano	SII	-	-	3.073×10 ⁻¹⁴	1.913×10 ⁻¹	5.3
Dióxido de Carbono	SI	1.506×10 ⁻⁴	10.59	1.654×10 ⁻⁵	1648	2.6
	SII	7.647×10 ⁻⁸	2358	9.533×10 ⁻⁶	1019	7.8
Nitrógeno	SI	8.900×10 ⁻⁵	889.7	6.356×10 ⁻⁴	1021	2.2
	SII	9.561×10 ⁻⁵	6.768×10 ⁻⁷	9.543×10 ⁻⁵	0.021	4.6

Tabla 5.7 - Parámetros de la ecuación empírica de Parrish y Prausnitz usados con la CPA.

Substancia	Estructura	cavidad pequeña		cavidad grande		ADD%
		A / K Pa ⁻¹	B / K	A / K Pa ⁻¹	B / K	
Metano	SI	9.662×10 ⁻⁷	34.80	5.912×10 ⁻⁸	2280	2.5
	SII	1.433×10 ⁻⁷	2275	1.737×10 ⁻⁹	3707	5.6
Etano	SI	-	-	5.140×10 ⁻⁷	3067	2.4
	SII	-	-	2.554×10 ⁻¹	1.136×10 ⁻⁷	4.8
Propano	SII	-	-	3.063×10 ⁻⁶	3520	2.9
i-Butano	SII	-	-	9.993×10 ⁻⁵	2681	1.6
n-Butano	SII	-	-	1.237×10 ⁻¹³	371.3	5.5
Dióxido de Carbono	SI	6.870×10 ⁻⁵	3063	3.931×10 ⁻⁶	1271	2.6
	SII	1.414×10 ⁻⁷	2150	2.169×10 ⁻²	3.010	8.3
Nitrógeno	SI	2.079×10 ⁻⁶	3126	1.995×10 ⁻⁵	2187	2.3
	SII	1.775×10 ⁻⁷	2.205	5.819×10 ⁻³	6.587×10 ⁻⁷	1.9

Las C_{ji} están relacionadas con la estabilidad de la enclatración de la sustancia. Para CTS en el caso de la cavidad pequeña para el hidrato SI y SII, menor tamaño del huesped corresponde a un mayor valor de C_{ji} , con excepción del nitrógeno. Por otro lado en la cavidad grande para el hidrato SI, mayor tamaño corresponde mayor valor de C_{ji} a excepción del nitrógeno. En la cavidad grande para el hidrato SII, mayor tamaño corresponde mayor valor de C_{ji} , a excepción del n-butano.

Con CPA, al contrario de lo observado con la CTS, para el hidrato SI en la cavidad pequeña, a mayor tamaño mayor estabilidad. En el caso de la cavidad grande del hidrato SI y para ambas cavidades del hidrato SII los resultados fueron similares a la CTS.

Algunas excepciones se observaron: el n-C₄H₁₀ en SII, no forma un hidrato simple; el radio del n-butano es 7% más grande que el diámetro de la cavidad grande. Pese a eso este tipo hidrato de SII se forma con ayuda de gases ligeros (metano, sulfuro de hidrógeno, xenón) que ocupan las cavidades pequeñas. Por eso el C_{ji} del n-butano es mucho menor que los demás para la cavidad grande (CTS y CPA). El n-butano sólo no es formador de hidratos [91].

Aunque el nitrógeno es pequeño, su preferencia por formar estructuras tipo SII, se deben a que las estructuras SII tienen casi tres veces el número de jaulas 5^{12} por unidad de volumen ($0.0033/\text{Å}^3$ en SII vs $0.0012/\text{Å}^3$ en SI) que hacen más estables las estructuras SII [91].

Estos resultados son consistentes con los de Galicia-Medeiros [5], quienes usaron CTS y reglas de van der Waals. En ese trabajo se correlacionaron (a, b, c, v_{ii}, E_{ii}) a presiones de saturación y densidades de saturación a temperaturas más cercanas a la temperatura de fusión del agua. Los parámetros de Parrish y Prausnitz que ellos obtuvieron son similares, con errores de la misma magnitud que los reportados en el presente trabajo. En este trabajo se usaron los parámetros (a, b, c, v_{ii}, E_{ii}) para el agua reportados con la regla de mezclado no convencional [3], con el fin de usar las constantes obtenidas. Sin embargo, se observa que las desviaciones disminuyen cuando se usan (a, b, c, v_{ii}, E_{ii}) correlacionados a densidades y presiones de saturación más cercanas a la de los intervalos de temperatura de la presión de formación de los hidratos.

En la figura 5.4 se presentan las presiones de formación del hidrato para el CO₂ en comparación con las calculadas con las ecuaciones de estado CTS y CPA. Se observa una buena correlación, prácticamente igual para ambas ecuaciones de estado. Otro punto interesante es que los parámetros determinados a partir de datos L-H-V son adecuados para reproducir L-H-L. La figura 5.5 ilustra esta observación; los datos a la derecha del punto de quiebre son L-H-L y no fueron usados en las regresiones. Sin embargo, la predicción fue adecuada, especialmente con la CTS. En la figura 5.5 los círculos verdes representan la transición entre las fases L-V a L-L; es decir representan las fases L-L-V.

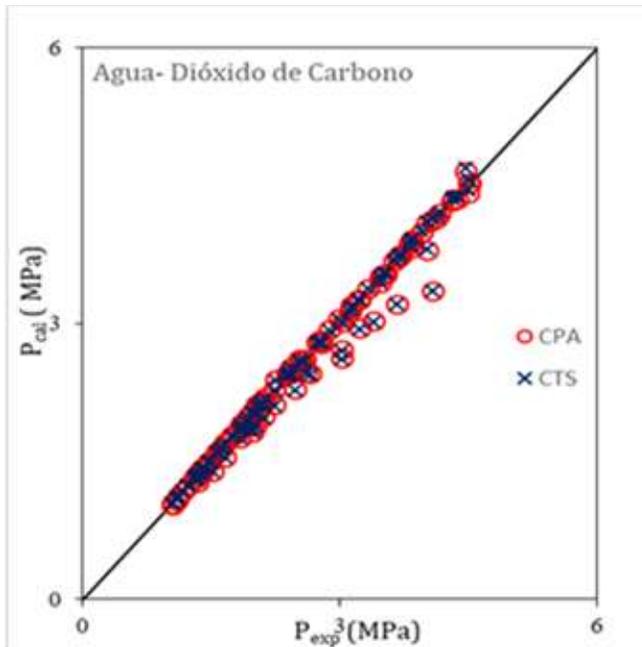


Figura 5.4. Presiones de formación del hidrato y calculadas, las tachas representan las presiones calculadas con la ecuación CTS, mientras los círculos las calculadas con la CPA.

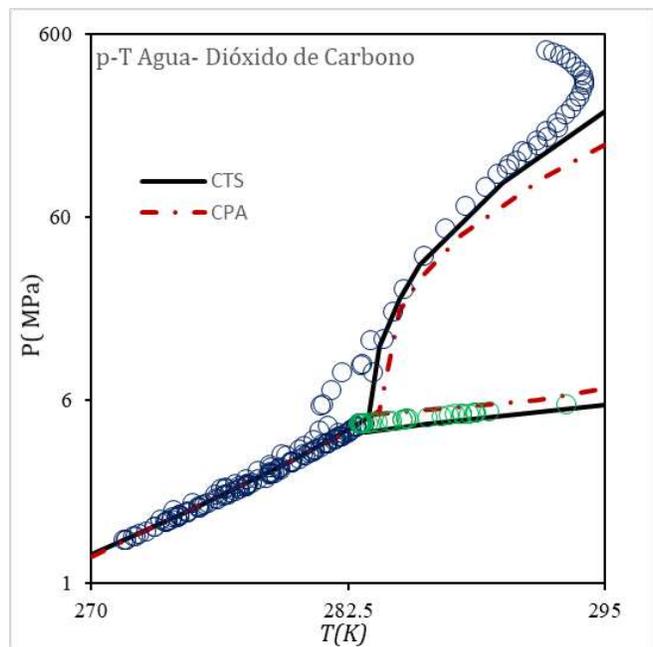


Figura 5.5. Presiones de formación de hidratos. Los puntos representan los datos experimentales, el modelado se representa con líneas continuas, CTS es representada por la línea continua, CPA con línea punteada.

Las referencias para los datos experimentales utilizados en las regresiones y los respectivos intervalos de temperatura y presión se presentan en las tablas 5.8 y 5.9.

Tabla 5.8 Base de datos de los parámetros usados en el cálculo de hidratos.

Substancia	Estructura	Gas	Referencias
Metano	SI	CH ₄	[36-49]
	SII	CH ₄ + C ₃ H ₈	[41,44,49,50,66,69]
Etano	SI	C ₂ H ₆	[40,48,50-53,93]
	SII	C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	[52]
Propano	SII	C ₃ H ₈	[41,50,51,54-58]
i-Butano	SII	i- C ₄ H ₁₀	[49, 59-60]
n-Butano	SII	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀	[82]
Dióxido de Carbono	SI	CO ₂	[38,50,55,61-64,94,95]
	SII	CO ₂ +C ₃ H ₈	[70]
Nitrógeno	SI	CH ₄ +N ₂	[66,71]
	SII	N ₂	[43,65-68]

Tabla 5.9 - Intervalo de Temperaturas y presiones de los datos correlacionados de hidratos.

Substancia	Estructura	T/K mín-máx	p/MPa mín-máx
Metano	SI	273.2-312.7	2.65-187.3
	SII	274.45-304.9	0.245-68.982
Etano	SI	288-323.93	0.503-3.298
	SII	273.1-278	0.44-1.06
Propano	SII	273.2-278.9	0.165-0.643
i-Butano	SII	273.2-275.1	0.109-0.169
n-Butano	SII	273.15-275.15	0.1696-0.3392
Dióxido de Carbono	SI	271.601-283.32	1.04-4.509
	SII	273.7-286.15	0.2206-4.268
Nitrógeno	SI	274.8-292.44	3.31-24.428
	SII	272.1-300.5	14.489-219.598

Las figuras con todos los resultados se muestran en los apéndices B y C.

5.4 Predicción de la formación de hidratos con inhibidores

En esta sección, se presentan las predicciones de los equilibrios de fases L-H-V en presencia de inhibidores. La tabla 5.10 muestra las desviaciones de las presiones de formación de hidratos con inhibidores calculadas con la CTS y la CPA. En general existe una buena correlación, con 15 % de desviación promedio para la CTS y 9.3 % de desviación promedio para la CPA. La desviación

máxima fue de 45% y 25% para CTS y CPA respectivamente en un sistema de 29.96% de monoetilenglicol y propano.

Las predicciones obtenidas con esta metodología fueron de muy buena calidad, la desviación promedio fue de 9.8% para CTS y del 7.35% para la CPA. La figura 5.6 muestra los datos experimentales $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{iC}_4\text{H}_{10}$ con respecto a los datos calculados como ecuaciones de estado CTS y CPA. A medida que aumenta la fracción molar del inhibidor se observa un aumento de la desviación de las presiones de formación. Esto se debe a que las interacciones gas-inhibidor son más frecuentes. Se especula que el uso del parámetro de interacción binaria k_{ij} gas-inhibidor mejoraría estas predicciones. Posiblemente los resultados serán mejores con el uso parámetros $(a, b, c, v_{ii}, E_{ii})$ correlacionados a datos de p y ρ de saturación a temperaturas bajas y cercanas a las de formación de los hidratos.

Tabla 5.10 - Presión de formación de hidratos simples con inhibidores.

Inhibidor	Gas	%peso inhibidor	T/K min-máx	p/MPa min-máx	ADDp% CTS	ADDp% CPA
Metanol	Metano (SI)	0.57	274.5-289.6	2.983-15.67	2.4	1.7
		1.97	271.6-291	2.39-19.775	3.7	1.0
		5.44	270.4-296.8	4.993-50.41	2.9	0.3
		10	266.23-286.4	2.14-18.82	3.8	1.51
		20	261.4-295.15	2.142-100	14	10.5
		35	250.85-270.05	2.38-20.51	17	15
	Etano (SI)	50	233.05-255.26	1.47-16.98	40	23
		10	268.28-282.2	0.417-2.91	5.1	7.3
	Propano (SII)	20	263.53-276.3	0.55-5.89	14	19
		5	272.12-274.79	0.234-0.445	5.7	8.8
Dióxido de Carbono (SI)	10.39	268.3-271.82	0.185-0.434	10	12	
	10	269.49-274.92	1.58-3.48	13	11	
Etanol	Metano (SI)	20.02	263.96-268.86	1.59-2.94	21	9.6
		15	273.3-284.7	3.378-13.665	5.7	8.2
MEG	Metano (SI)	10	270.24-287.1	2.42-15.61	3.1	2.3
		30	267.59-280.14	3.77-16.38	4.5	3.8
		50	263.43-266.48	9.89-15.24	16	0.8
		14.99	271.73-282.72	0.51-2.6	16	7.1
	Etano (SI)	25	261.95-272.95	0.24-1.1	11	7.4
		30	269.01-276.88	0.71-2.38	22	7.3
		50	247.85-263.6	0.24-1.87	12	20
	Propano (SII)	9.96	272.37-274.48	0.215-0.4128	12	18
		14.99	271.42-273.79	0.2101-0.4267	31	14
		29.96	264.71-266.39	0.192-0.3044	45	26
50		245.25-248.75	0.13-0.84	27	12	
Dióxido de Carbono (SI)	10.04	270.9-278.3	1.15-3.2	5.2	4.0	
TEG	Metano (SI)	10	274.6-293	3.17-25.57	20	7.9
		20.2	275-293	4.37-39.87	15	8.3
		40	274.5-283	7.27-35.17	28	6.8
	Etano (SI)	10	277-282	1-1.8	3.2	1.9
		20	273.7-278	0.79-1.54	25	9.7
	Propano (SII)	10	272.3-276.8	0.18-0.51	17	9.3
		20	271.7-275.2	0.25-0.5	6.0	7.4
		30	270.2-272.4	0.29-0.425	20	16

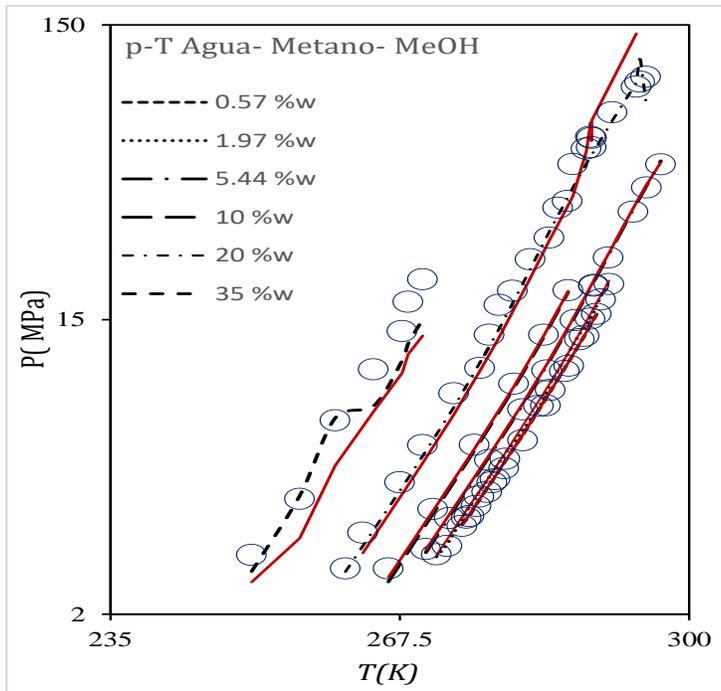


Figura 5.5 Presiones de formación de hidratos de metano en presencia de metanol a diferentes concentraciones. Símbolos: datos experimentales; líneas continuas: ecuación CPA; líneas discontinuas: ecuación CTS.

Las líneas de equilibrio se desplazan a la izquierda a medida que la concentración del inhibidor aumenta. En la industria de gas natural, esto permite la operación en un intervalo de presiones más amplio. El modelado con ambas ecuaciones concuerda con esta tendencia. Los resultados para las demás mezclas son similares y se presentan en el apéndice D. La tabla 5.11 presenta las referencias los datos experimentales de hidratos en presencia de inhibidores.

Tabla 5.11 – Base de datos hidratos inhibidores.

Inhibidor	Gas	%peso inhibidor	Referencia
Metanol	Metano (SI)	0.57	[74]
		1.97	[75]
		5.44	[75]
		10	[72]
		20	[72,75]
	35	[73]	
	50	[73]	
	Etano (SI)	10	[72]
		20	[72]
	Propano (SII)	5	[72]
10.39		[72]	
Dióxido de Carbono (SI)	10	[72]	
	20.02	[72]	
Etanol	Metano (SI)	15	[75]
		10	[73]
MEG	Metano (SI)	30	[73]
		50	[73]
		14.99	[77]
	Etano (SI)	25	[76]
		30	[77]
		50	[76]
	Propano (SII)	9.96	[78]
		14.99	[78]
		29.96	[78]
		50	[78]
Dióxido de Carbono (SI)	10.04	[79]	
TEG	Metano (SI)	10	[80]
		20.2	[80]
		40	[80]
	Etano (SI)	10	[80]
		20	[80]
		10	[81]
Propano (SII)	20	[81]	
	30	[81]	

5.5 Modelado de hidratos multicomponentes.

Se calcularon las presiones de formación de hidratos en sistemas multicomponentes. Los cálculos aquí mencionados son totalmente predictivos, ya que no se ajustó ningún parámetro. En la tabla 5.12 se presentan los sistemas multicomponentes empleados en este trabajo.

Tabla 5.12 - Base de datos hidratos multicomponentes.

Gas	Estructura	Referencia
CH ₄ +iC ₄ H ₁₀	SII	[44,49,50,83]
Cg ₃ H ₈ +N ₂	SII	[84]
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	SII	[66,85]
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + iC ₄ H ₁₀ (mezcla 1)	SII	[86]
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀ + N ₂ (mezcla 2)	SII	[50]
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀ + iC ₄ H ₁₀ (mezcla 3)	SII	[44]
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀ + CO ₂ (mezcla 4)	SII	[87]

La tabla 5.13 presenta las desviaciones de las predicciones. La desviación promedio fue de 9.8% para CTS y del 7.35% para la CPA. La figura 5.6 muestra los datos experimentales CH₄+ C₂H₆+ C₃H₈+ C₄H₁₀+ iC₄H₁₀ vs los datos calculados como ecuaciones de estado CTS y CPA.

Tabla 5.13 - Desviaciones de mezclas multicomponentes.

Mezclas	T/K	p/MPa	Estructura	AAD%	AAD%
	Mín-máx	Mín - máx		CTS	CPA
Metano-isobutano	273.8-305	0.127-63.328	SII	15	7.8
Propano-Nitrógeno	274.16-289.17	0.256-18.09	SII	7.9	3.2
Metano-Etano- Propano	275.76-298.14	0.917-24.474	SII	11	15
Mezcla 1	274.15-278.15	3.000	SII	2.2	1.6
Mezcla 2	273.7-291.5	0.758-7.729	SII	16	14
Mezcla 3	293.59-303.03	13.548-62.846	SII	13	6.5
Mezcla 4	277.59-297.04	1.220-27.717	SII	3.5	3.4

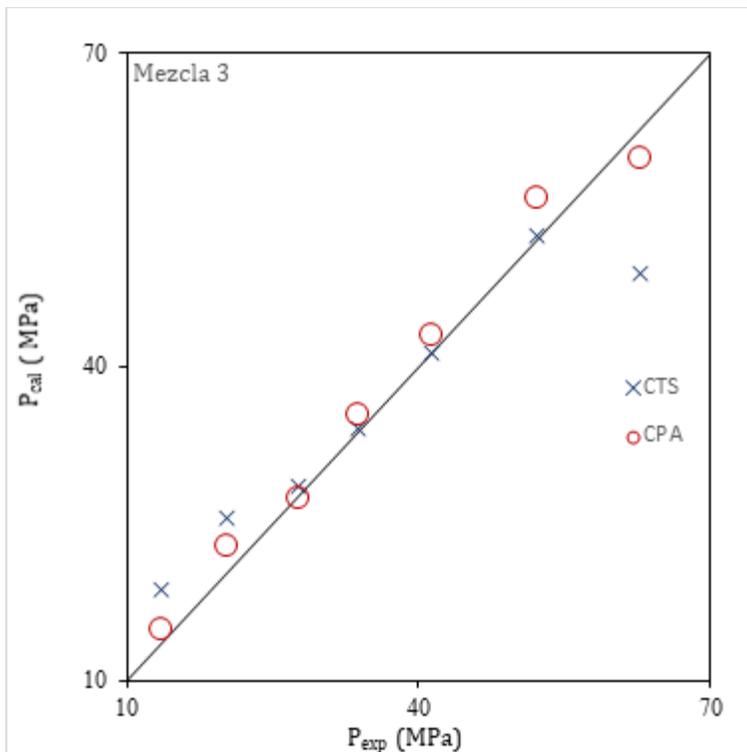


Figura 5.6. Hidrato multicomponente mezcla 3, datos calculados comparados con los experimentales.

Estos resultados fueron superiores a los reportados con otras combinaciones de ecuaciones de estado. Las desviaciones con Peng-Robinson reportadas son entre 11%-28% y PC-SAFT 15%-28% [92]. La inclusión de las reglas de mezclado no cuadráticas resultó en una disminución de las desviaciones obtenidas por Galicia-Medeiros [5] que con la CTS obtuvieron 12%-21%. En estos estudios usan reglas cuadráticas y se omiten los parámetros binarios agua-hidrocarburos. Como se observa, las desviaciones con el empleo de reglas de mezclado no convencionales son, en general, menores. Las desviaciones no fueron mayores al 16%. Las figuras correspondientes a los demás sistemas se muestran en el apéndice E.

Referencias

- [1] Medeiros, Milton, and Pablo Téllez-Arredondo. "Cubic two-state equation of state for associating fluids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.15 (2008): 5723-5733.
- [2] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "An equation of state for associating fluids." *Industrial & engineering chemistry research* 35.11 (1996): 4310-4318.

- [3] Medeiros, Milton, and Cristel Carolina Brindis-Flores. "Mutual Solubility of Water and Hydrocarbons: A New Mixing Rule and the Development of a Predictive Scheme via the Cubic Two-State Equation of State." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.8 (2017): 2277-2286.
- [4] Medeiros, Milton. "Mutual solubilities of water and hydrocarbons from the Cubic plus Association equation of state: A new mixing rule for the correlation of observed minimum hydrocarbon solubilities." *Fluid Phase Equilibria* 368 (2014): 5-13.
- [5] Galicia-Andrés, Edgar, and Milton Medeiros. "Hydrate Equilibrium Modelling with the Cubic two-state Equation of State." *Journal of the Mexican Chemical Society* 60.4 (2016): 226-237.
- [6] Smith, J.M, et al. *Introducción a La termodinámica En ingeniería química*. 7th ed., McGraw-Hill Interamericana, 2015., 726-727.
- [7] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems." *Industrial & engineering chemistry research* 45.14 (2006): 4855-4868.
- [8] Oliveira, M. B., J. A. P. Coutinho, and A. J. Queimada. "Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS." *Fluid Phase Equilibria* 258.1 (2007): 58-66.
- [9] Romero, Carmen M., et al. "Solubility of argon and nitrogen in aqueous solutions of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) from 283.15 to 298.15 K and 101325 Pa partial pressure of gas." *Journal of Solution Chemistry* 43.6 (2014): 1147-1155.
- [10] Rigby, Maurice, and John M. Prausnitz. "Solubility of water in compressed nitrogen, argon, and methane." *The Journal of Physical Chemistry* 72.1 (1968): 330-334.
- [11] Briones, J. A., et al. "Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide." *Fluid Phase Equilibria* 36 (1987): 235-246.
- [12] Cai, Z., and Z. Wu. "Measurement and correlation of vapor-liquid equilibrium with CO₂ systems at high pressure." *Huaxue Gongcheng (Xi'an, People's Repub. China)* 24 (1996): 71-73.
- [13] Valtz, Alain, et al. "Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K." *Fluid phase equilibria* 226 (2004): 333-344.
- [14] Mohebbi, V., et al. "Determination of Henry's law constant of light hydrocarbon gases at low temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 51 (2012): 8-11.
- [15] Black, Cline, George G. Joris, and Hugh S. Taylor. "The solubility of water in hydrocarbons." *The Journal of Chemical Physics* 16.5 (1948): 537-543.
- [16] Mardani, Saeed. "Development of chemical processes using micro-scale plants." (2018).

- [17] Othmer, D. F., and R. F. Benenati. "COMPOSITION OF VAPORS FROM BOILING BINARY SOLUTIONS-AQUEOUS SYSTEMS OF ACETONE, METHANOL, AND METHYL ETHYL KETONE-AND OTHER SYSTEMS WITH ACETIC ACID AS ONE COMPONENT." *Industrial and Engineering Chemistry* 37.3 (1945): 299-303.
- [18] Hirata, M., S. Suda, and Y. Onodera. "Vapor Pressure of Methanol in High-Pressure Regions." *Kagaku Kogaku* 31.4 (1967): 339.
- [19] 傅金彦, 王琨, and 胡英. "STUDIES ON VAPOR-LIQUID AND LIQUID-LIQUID-VAPOR EQUILIBRIA FOR THE TERNARY SYSTEM METHANOL-METHYL METHACRYLATE-WATER (I) THREE BINARY SYSTEMS." *Journal of Chemical Industry and Engineering* 1 (1989).
- [20] Ferguson, J. B., and W. S. Funnel. "The determination of vapor and liquid compositions in binary systems. I. Methyl alcohol-water." *The Journal of Physical Chemistry* 33.1 (1929): 1-8.
- [21] Ratcliff, G. A., and K. C. Chao. "Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 47.2 (1969): 148-153.
- [22] McGlashan, M. L., and A. G. Williamson. "Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water." *Journal of Chemical and Engineering Data* 21.2 (1976): 196-199.
- [23] Swami, D. R., VN Kumarkrishna Rao, and M. Narashinga Rao. "Vapor-liquid equilibrium still for miscible liquids at atmospheric and superatmospheric pressure." *Transactions of the Indian Institute of Chemistry Engineering* 9 (1956): 32-46.
- [24] Othmer, Donald F., et al. "Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions-Recirculation-type Still and Equilibria under Pressure for Ethyl Alcohol-Water System." *Industrial & Engineering Chemistry* 43.3 (1951): 707-711.
- [25] Macarron, A. "Determination of Liquid-Vapor Equilibrium Diagrams in Binary Systems with Chemical Reactions." *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas, Fis. Nat. Madrid* 53 (1959): 607-647.
- [26] Dobson, Hilyard John Eglinton. "CCCXCVII.—The partial pressures of aqueous ethyl alcohol." *Journal of the Chemical Society, Transactions* 127 (1925): 2866-2873.
- [27] Kurihara, Kiyofumi, et al. "Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol+ ethanol+ water, methanol+ water, and ethanol+ water." *Journal of Chemical and Engineering Data* 40.3 (1995): 679-684.
- [28] Vu, Dung T., et al. "Vapor-liquid equilibria in the systems ethyl lactate+ ethanol and ethyl lactate+ water." *Journal of Chemical & Engineering Data* 51.4 (2006): 1220-1225.

- [29] Kamihama, Naoki, et al. "Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol+ water+ ethylene glycol and its constituent three binary systems." *Journal of Chemical & Engineering Data* 57.2 (2012): 339-344.
- [30] Trimble, H. M., and Walter Potts. "Glycol-water mixtures vapor pressure-boiling point-composition relations." *Industrial & Engineering Chemistry* 27.1 (1935): 66-68.
- [31] Chiavone-Filho, Osvaldo, Patricio Proust, and Peter Rasmussen. "Vapor-liquid equilibria for glycol ether+ water systems." *Journal of Chemical and Engineering Data* 38.1 (1993): 128-131.
- [32] Mostafazadeh, Ali Khosravanipour, Mohammad Reza Rahimpour, and Alireza Shariati. "Vapor-liquid equilibria of water+ triethylene glycol (TEG) and water+ TEG+ Toluene at 85 kPa." *Journal of Chemical & Engineering Data* 54.3 (2009): 876-881.
- [33] Parrish, William R., and John M. Prausnitz. "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 11.1 (1972): 26-35.
- [34] Sloan, E. D. "Gas hydrates of natural gases.-2nd ed." (1998).
- [35] Avlonitis, Dimitrios. "The determination of Kihara potential parameters from gas hydrate data." *Chemical engineering science* 49.8 (1994): 1161-1173.
- [36] Jhaveri, Jaysukh, and Donald B. Robinson. "Hydrates in the methane-nitrogen system." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 43.2 (1965): 75-78.
- [37] Aladko, Lyudmila S., and Yurii A. Dyadin. "Clathrate formation in the Bu₄NCI₄·2H₂O system." *Mendeleev communications* 5.6 (1996): 198-200.
- [38] Adisasmito, Sanggono, Robert J. Frank III, and E. Dendy Sloan Jr. "Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures." *Journal of Chemical and Engineering Data* 36.1 (1991): 68-71.
- [39] De Roo, J. L., et al. "Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure." *AIChE Journal* 29.4 (1983): 651-657.
- [40] Galloway, T. J., et al. "Experimental measurement of hydrate numbers for methane and ethane and comparison with theoretical values." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 9.2 (1970): 237-243.
- [41] Verma, Vijender Kumar. *Gas hydrates from liquid hydrocarbon-water systems*. Diss. University of Michigan, 1974.

- [42]Kobayashi, Riki, and Donald Katz. "Methane hydrate at high pressure." *Journal of Petroleum Technology* 1.3 (1949): 66-70.
- [43]Marshall, Donald R., Shozaburo Saito, and Riki Kobayashi. "Hydrates at high pressures: Part I. Methane-water, argon-water, and nitrogen-water systems." *AIChE Journal* 10.2 (1964): 202-205.
- [44]McLeod Jr, Harry O., and John M. Campbell. "Natural gas hydrates at pressures to 10,000 psia." *Journal of Petroleum Technology* 13.06 (1961): 590-594.
- [45]Mohammadi, Amir H., Ross Anderson, and Bahman Tohidi. "Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling." *AIChE journal* 51.10 (2005): 2825-2833.
- [46]Nakamura, Toshiyuki, et al. "Stability boundaries of gas hydrates helped by methane—structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis-1, 2-dimethylcyclohexane." *Chemical engineering science* 58.2 (2003): 269-273.
- [47]Nakano, Shinya, Masato Moritoki, and Kazunari Ohgaki. "High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44.2 (1999): 254-257.
- [48]Roberts, O. L., et al. "Constitution diagrams and composition of methane and ethane hydrates." *Oil Gas J* 39 (1940): 37-43.
- [49]Thakore, Jashwantsinh L., and Gerald D. Holder. "Solid vapor azeotropes in hydrate-forming systems." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26.3 (1987): 462-469.
- [50]Deaton, W. M., and E. M. Frost Jr. "Gas hydrate composition and equilibrium data." *Oil Gas J* 45 (1946): 170-178.
- [51]Reamer, H. H., F. T. Selleck, and B. H. Sage. "Some properties of mixed paraffinic and olefinic hydrates." *Journal of Petroleum Technology* 4.08 (1952): 197-202.
- [52] Holder, G. D., and J. H. Hand. "Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixtures." *AIChE Journal* 28.3 (1982): 440-447.
- [53]Avlonitis, D. "Multiphase equilibria in oil-water hydrate forming systems." *Mémoire de* (1988).
- [54]Miller, B., and E. R. Strong. "Hydrate storage of natural gas." *American Gas Association Monthly* 28.2 (1946): 63-67.
- [55] Robinson, D. B., and B. R. Metha. "Hydrates in the propanecarbon dioxide-water system." *Journal of Canadian Petroleum Technology* 10.01 (1971).
- [56]Kubota, H., Shimizu, K., Tanaka, Y., Makita, T., J. Chem. Eng. Japan, 17, 423 (1984).

- [57]Patil, Shirish Liladhar. *Measurement of multiphase gas hydrate phase equilibria: Effect of inhibitors and heavier hydrocarbon components*. Diss. University of Alaska, Fairbanks, 1987.
- [58]Mooijer-van den Heuvel, M. M., C. J. Peters, and J. de Swaan Arons. "Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components." *Fluid phase equilibria* 193.1-2 (2002): 245-259.
- [59] Schneider, G. R., and John Farrar. "Nucleation and Growth of Ice Crystals." (1968).
- [60]Rouher, Olivier S., and Allen J. Barduhn. "Hydrates of iso-and normal butane and their mixtures." *Desalination* 6.1 (1969): 57-73.
- [61]Unruh, Carl H., and Donald L. Katz. "Gas hydrates of carbon dioxide-methane mixtures." *Journal of Petroleum Technology* 1.04 (1949): 83-86.
- [62]Vlahakis, J. G. "The Growth Rate of Ice Crystals: The Properties of carbon dioxide hydrate; a review of properties of 51 gas hydrates." *OSW* 830 (1972): 14.
- [63]Fan, Shuan-Shi, and Tian-Min Guo. "Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44.4 (1999): 829-832.
- [64]Ohgaki, Kazunari, Yoshihiro Makihara, and Kiyoteru Takano. "Formation of CO₂ hydrate in pure and sea waters." *Journal of chemical engineering of Japan* 26.5 (1993): 558-564.
- [65]Van Cleeff, A., and G. A. M. Diepen. "Gas hydrates of nitrogen and oxygen." *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 79.6 (1960): 582-586.
- [66]Nixdorf, Jens, and Lothar R. Oellrich. "Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixtures and natural gases." *Fluid Phase Equilibria* 139.1-2 (1997): 325-333.
- [67]Sugahara, Keisuke, et al. "Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal." *Journal of Supramolecular Chemistry* 2.4-5 (2002): 365-368.
- [68]Mohammadi, Amir H., Bahman Tohidi, and Rod W. Burgass. "Equilibrium data and thermodynamic modeling of nitrogen, oxygen, and air clathrate hydrates." *Journal of Chemical & Engineering Data* 48.3 (2003): 612-616.
- [69]Song, Kyoo Y., and Riki Kobayashi. "Final hydrate stability conditions of a methane and propane mixture in the presence of pure water and aqueous solutions of methanol and ethylene glycol." *Fluid phase equilibria* 47.2-3 (1989): 295-308.

- [70] Adisasmito, Sanggono, and E. Dendy Sloan Jr. "Hydrates of hydrocarbon gases containing carbon dioxide." *Journal of Chemical and Engineering Data* 37.3 (1992): 343-349.
- [71] Mei, Dong-Hai, et al. "Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane+ nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions." *Industrial & engineering chemistry research* 35.11 (1996): 4342-4347.
- [72] Ng, H-J., and Donald B. Robinson. *Equilibrium Phase Composition and Hydrating Conditions in Systems Containing Methanol, Light Hydrocarbons, Carbon Dioxide, and Hydrogen Sulfide: Project 825*. Gas Processors Assoc., 1983.
- [73] Robinson, D. B. "Hydrate formation and inhibition in gas or gas condensate streams." *Journal of Canadian Petroleum Technology* 25.04 (1986).
- [74] Svartas, T. M., and F. H. Fadnes. "Methane hydrate equilibrium data for the methane-water-methanol system up to 500 bara." *The Second International Offshore and Polar Engineering Conference*. International Society of Offshore and Polar Engineers, 1992.
- [75] Kobayashi, R. "Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions." *Proc. 30th Ann. Convention Natural Gasoline Assoc. Amer.* 1951.
- [76] Ng, Heng-Joo, Ching Jen Chen, and Donald B. Robinson. *The Effect of Ethylene Glycol Or Methanol on Hydrate Formation in Systems Containing Ethane, Propane, Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide Or a Typical Gas Condensate*. Gas Processors Association, 1985.
- [77] Majumdar, Amit, Elham Mahmoodaghdam, and P. Raj Bishnoi. "Equilibrium hydrate formation conditions for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and ethane in aqueous solutions of ethylene glycol and sodium chloride." *Journal of Chemical & Engineering Data* 45.1 (2000): 20-22.
- [78] Mahmoodaghdam, Elham, and P. Raj Bishnoi. "Equilibrium data for methane, ethane, and propane incipient hydrate formation in aqueous solutions of ethylene glycol and diethylene glycol." *Journal of Chemical & Engineering Data* 47.2 (2002): 278-281.
- [79] Fan, S-S., et al. "Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures." *Chemical Engineering Journal* 78.2-3 (2000): 173-178.
- [80] Ross, Martin J., and Leonard S. Toczylkin. "Hydrate dissociation pressures for methane or ethane in the presence of aqueous solutions of triethylene glycol." *Journal of Chemical and Engineering Data* 37.4 (1992): 488-491.
- [81] Servio, Phillip, and Peter Englezos. "Incipient equilibrium propane hydrate formation conditions in aqueous triethylene glycol solutions." *Journal of Chemical & Engineering Data* 42.4 (1997): 800-801.

- [82] Paranjpe, S. G., et al. "Hydrate Equilibria for Binary and Ternary Mixtures of Methane, Propanes Isobutane, and n-Butane: Effect of Salinity." *SPE Reservoir Engineering* 4.04 (1989): 446-454.
- [83] Wu, Bing-Jing, Donald B. Robinson, and Heng-Joo Ng. "Three-and four-phase hydrate forming conditions in methane+ isobutane+ water." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8.5 (1976): 461-469.
- [84] Ng, Heng-Joo, Jonathan P. Petrunia, and Donald B. Robinson. "Experimental measurement and prediction of hydrate forming conditions in the nitrogen-propane-water system." *Fluid Phase Equilibria* 1.4 (1977): 283-291.
- [85] Dharmawardhana, P. B., W. R. Parrish, and E. D. Sloan. "Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 19.4 (1980): 410-414.
- [86] Kawasaki, T., et al. "Composition of guests in hydrates from gas mixture." *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan*. 2002.
- [87] Notz, P. K., N. E. Burke, and P. C. Hawker. "Measurement and prediction of hydrate formation conditions for dry gas, gas condensate, and black oil reservoirs." *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference, 1991.
- [88] Tsivintzelis, Ioannis, et al. "Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂." *Fluid Phase Equilibria* 306.1 (2011): 38-56.7
- [89] Ng, Heng-Joo, and Donald B. Robinson. "The role of n-butane in hydrate formation." *AIChE Journal* 22.4 (1976): 656-661
- [90] Adisasmito, Sanggono, and E. Dendy Sloan Jr. "Hydrates of hydrocarbon gases containing carbon dioxide." *Journal of Chemical and Engineering Data* 37.3 (1992): 343-349.
- [91] Sloan Jr, E. Dendy, and Carolyn Koh. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, 2007.
- [92] El Meragawi, Sally, et al. "Hydrate–fluid phase equilibria modeling using PC-SAFT and Peng–Robinson equations of state." *Fluid Phase Equilibria* 413 (2016): 209-219.
- [93] Song, Kyoo Y., and Riki Kobayashi. "The water content of ethane, propane and their mixtures in equilibrium with liquid water or hydrates." *Fluid Phase Equilibria* 95 (1994): 281-298.
- [94] Wendland, Martin, Hans Hasse, and Gerd Maurer. "Experimental pressure– temperature data on three-and four-phase equilibria of fluid, hydrate, and ice phases in the system carbon dioxide–water." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44.5 (1999): 901-906.

[95]Unruh, C. H., & Katz, D. L. (1949). Gas hydrates of carbon dioxide-methane mixtures. *Journal of Petroleum Technology*, 1(04), 83-86.

6. Conclusiones

Las ecuaciones CTS y CPA han producido bajas desviaciones en el modelado de fases fluidas que presentan asociación, en el presente trabajo se modelaron mezclas agua- compuestos hidroxilados, las desviaciones fueron menores al 5%. Se usaron estas ecuaciones para modelar las fases fluidas en sistemas que presentan formación de hidratos. Las reglas de combinación y mezclado de vdW sólo son capaces de describir la solubilidad del agua en la fase hidrocarburo. Es necesario usar reglas de mezclado más sofisticadas. Con las reglas no cuadráticas empleadas en este trabajo, se pudo correlacionar adecuadamente las solubilidades mutuas. Esto se tradujo en mayor precisión en los cálculos de hidratos.

Se determinaron los parámetros de interacción binaria de sistemas agua-inhibidores usando datos de equilibrio líquido-vapor, con el fin de reducir las desviaciones en la predicción de la presión de equilibrio de hidratos con inhibidores. Las desviaciones de los datos experimentales fueron menores al 3.4% para CTS y al 5.4% para CPA.

En el modelado de la fase hidrato se utilizó el modelo propuesto por van der Waals y Platteew y para las fases fluidas las ecuaciones de estado ya mencionadas en combinación con reglas de mezclado no cuadráticas. Los parámetros de interacción binaria para los pares gas-gas y gas-inhibidor se consideraron nulos.

Las constantes de la ecuación empírica de Parrish y Prausnitz fueron determinadas a partir del ajuste a datos experimentales de equilibrio L-H-V. De acuerdo al tipo de moléculas y si están en mezcla con otro gas, y el tipo de estructura en el que se encuentren (SI o SII), la desviación promedio fue de alrededor del 5.5% para ambas ecuaciones.

Estos parámetros se usaron para predecir equilibrios L-H-V. Se cree ser posible disminuir las desviaciones si se determinan nuevos parámetros de las ecuaciones de estado aquí presentadas, a temperaturas más cercanas a las de formación de hidratos. También, mejores predicciones, se pueden obtenerse si se calculan los parámetros de interacción binaria gas-gas y gas-inhibidor, especialmente estos últimos.

Se predijeron las presiones de equilibrio de hidratos simples con inhibidores; cuando se aumenta la cantidad de inhibidor la desviación tiende a aumentar. Esto puede significar que las interacciones entre el inhibidor y el gas atrapado se hacen más importantes. La desviación promedio con la CTS fue de 14.6%, mientras que para la CPA fue de 9.3%. Esto sugiere que estas ecuaciones de estado son capaces de modelar la formación de hidratos simples con inhibidores.

Las desviaciones promedio de las presiones de formación para hidratos simples son menores al 8% con ambas ecuaciones de estado. En mezclas con inhibidores, se considera que las desviaciones para ambas ecuaciones fueron aceptables, especialmente a concentraciones menores al 25% de

inhibidor con un promedio de desviación para CTS de 11% y para CPA de 8.7%, para CTS, las mayores desviaciones (alrededor del 40%) se presentan a mayor concentración de inhibidor. El mismo comportamiento se observó para la CPA siendo menor la desviación (alrededor del 25%).

Para algunos hidratos binarios y multicomponentes, se usaron los parámetros y constantes determinados a partir de la correlación de datos de equilibrios L-H-V. Las desviaciones fueron menores al 16% con ambas ecuaciones, por lo que se consideran aceptables estos resultados. Para efectos de comparación el empleo de la CTS con las reglas vdW produjo un error promedio del 17%, mientras que con reglas no cuadráticas un error promedio del 9.8% lo que indica que el empleo de reglas no cuadráticas para los pares agua-soluto hidrofóbico mejoran de forma significativa el poder predictivo del modelo aquí desarrollado.

Simbología

dU	Cambio de la energía interna
dS	Cambio de la entropía
dV	Cambio del volumen
T	Temperatura
p	Presión
μ_i	Potencial químico de la sustancia i
\hat{f}_i	Fugacidad en un estado de referencia
f_i	Fugacidad de la sustancia i
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i
x_i	Fracción molar del componente i
z	Factor compresibilidad
A	Parámetro de dispersión de la ecuación CTS
B	Co-volumen de Van de Waals
p_c	Presión crítica
T_c	Temperatura crítica
ω	Factor acéntrico
R	Constante universal de los gases
v_{ij}	Volumen característico de asociación
E_{ij}	Energía de asociación
k_{ij} y k_{12}	Parámetro de interacción binaria
τ, η	Parámetros de la regla de mezclado
f_{ij}	Función de Mayer
E_{ij}	Energía de asociación
v	Volumen molar

b	Co-volumen
$g(v)$	Función de distribución radial
a	Parámetro dispersivo
B^{AiBj}	Volumen de asociación cruzado
$\eta(v)$	Volumen reducido

Superíndices

EdE	Ecuaciones de Estado
exp	Datos experimentales
α, β	Fases de equilibrio

Abreviaturas

CTS	Cubic Two-State
vdW	Van der Waals
ELV	Equilibrio líquido-Vapor
SRW	Soave-Redlich-Kwong
MM	Medeiros M.
CPA	Cubic Plus Association
TSAM	Modelo de dos estados
LLV	Líquido- Líquido- Vapor
MB	Medeiros Brindis

Apéndice A Parámetros de ecuaciones de estado.

Las Tabla A.1 a A.4 presentan los diferentes parámetros que se usaron con las ecuaciones de estado CTS y CPA para los cálculos de este trabajo. Estas constantes fueron determinadas en trabajos previos.

Tabla A.1 – Parámetros de los compuestos asociativos usados con la ecuación CTS

Sustancia	T_c/K	Ref.	a_0 /Pa.m ⁶ .mol ⁻²	$b \times 10^5$ m ³ .mol ⁻¹	c_1	$v_{as} \times 10^6$ m ³ .mol ⁻¹	$-E_{as}/R$ (K)	T_r	Ref.
Agua	647.3	[3]	0.3027	1.470	0.5628	1.4220	2062	0.55	[1]
Metanol	512.6	[3]	0.5105	3.178	0.5137	0.6958	2405	0.55	[1]
Etanol	513.9	[3]	0.8409	4.737	0.6332	0.5030	2493	0.55	[1]
Monoetilenglicol	720.0	[4]	1.411	5.082	0.8857	1.2910	2307	0.40	[2]
Trietilenglicol	769.5	[4]	4.742	1.307	1.0910	0.2043	2722	0.49	[2]

Tabla A.2 – Parámetros de los compuestos asociativos usados con la ecuación CPA

Sustancia	T_c/K	Ref.	a_0 Pa.m ⁶ .mol ⁻²	$b \times 10^5$ /m ³ .mol ⁻¹	c_1	$\epsilon/J.mol^{-1}$	β	Sc	Ref.
Agua	647.3	[3]	0.12277	1.4515	0.67359	16655	0.0692	4C	[4]
Metanol	512.6	[3]	0.40531	3.0978	0.43102	24591	0.0161	2B	[4]
Etanol	513.9	[3]	0.86716	4.9110	0.7369	21532	0.0080	2B	[4]
Monoetilenglicol	720.0	[4]	1.08190	5.1400	0.6744	19752	0.0141	4C	[4]
Trietilenglicol	769.5	[4]	3.9126	13.210	1.1692	14337	0.0188	4C	[4]

Tabla A.3 – Parámetros usados en el cálculo de hidratos usados con la ecuación CTS

Sustancia	T_c/K	P_c /bar	ω	Ref.
Metano	190.6	45.99	0.0115	[3]
Etano	305.4	48.8	0.100	[3]
Propano	369.8	42.44	0.152	[3]
i-Butano	408.1	36.47	0.176	[3]
n-Butano	425.2	38.0	0.190	[3]
Dióxido de Carbono	304.2	73.83	0.224	[3]
Nitrógeno	126.2	34.00	0.038	[3]

Tabla A.4 – Parámetros usados en el cálculo de hidratos usados con la ecuación CPA

Sustancia	T_c / K	a_0 Pa.m ⁶ .mol ⁻²	$b \times 10^5$ /m ³ mol ⁻¹	c_1	Ref.
Metano	190.6	0.23	2.95	0.46	[5]
Etano	305.4	0.55	4.30	0.59	[5]
Propano	369.8	0.92	5.89	0.67	[5]
I-Butano	408.1	1.35	8.06	0.75	[5]
n-Butano	425.2	1.35	7.48	0.73	[5]
Dióxido de Carbono	304.2	0.37	2.97	0.82	[3]
Nitrógeno	126.2	0.14	2.67	0.54	[3]

Los parámetros de las referencias [3] se obtienen haciendo uso del factor acéntrico y las propiedades críticas.

Referencias

[1] Medeiros, Milton, and Pablo Téllez-Arredondo. "Cubic two-state equation of state for associating fluids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.15 (2008): 5723-5733.

[2] Galicia-Andrés, Edgar, and Milton Medeiros. "Hydrate Equilibrium Modelling with the Cubic two-state Equation of State." *Journal of the Mexican Chemical Society* 60.4 (2016): 226-237.

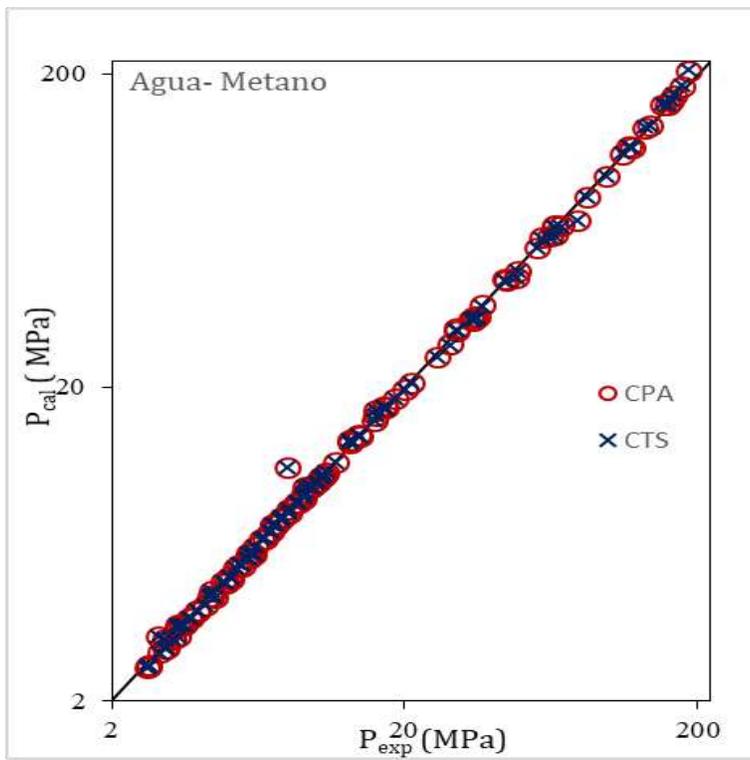
[3] Smith, J.M, et al. *Introducción a La termodinámica En ingeniería química*. 7th ed., McGraw-Hill Interamericana, 2015. 726-727.

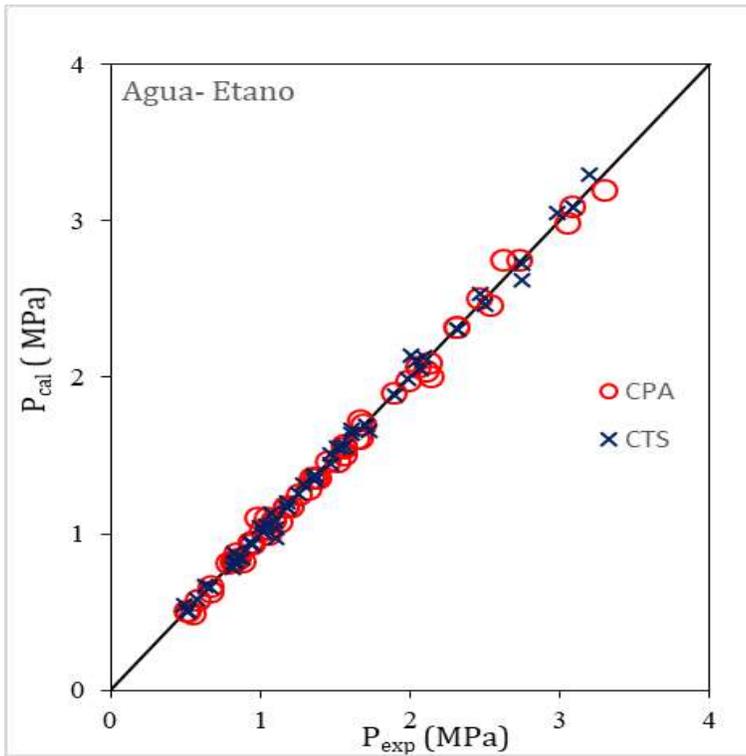
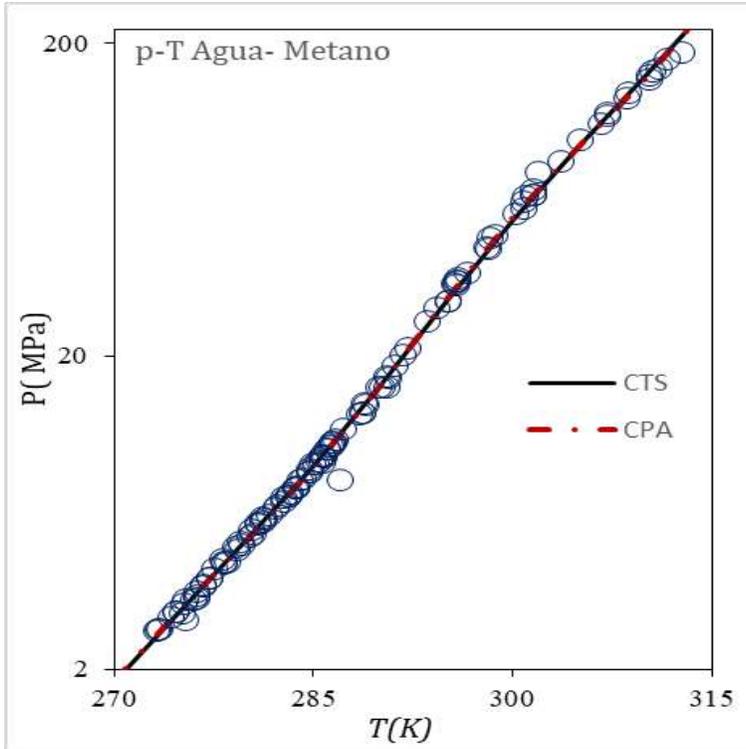
[4] Kontogeorgis, Georgios M., et al. "Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems." *Industrial & engineering chemistry research* 45.14 (2006): 4855-4868.

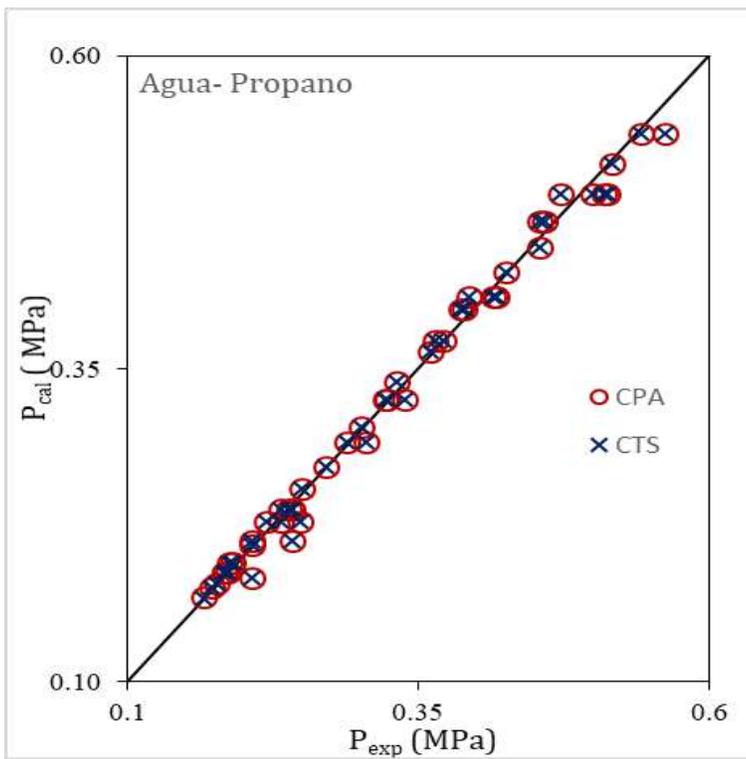
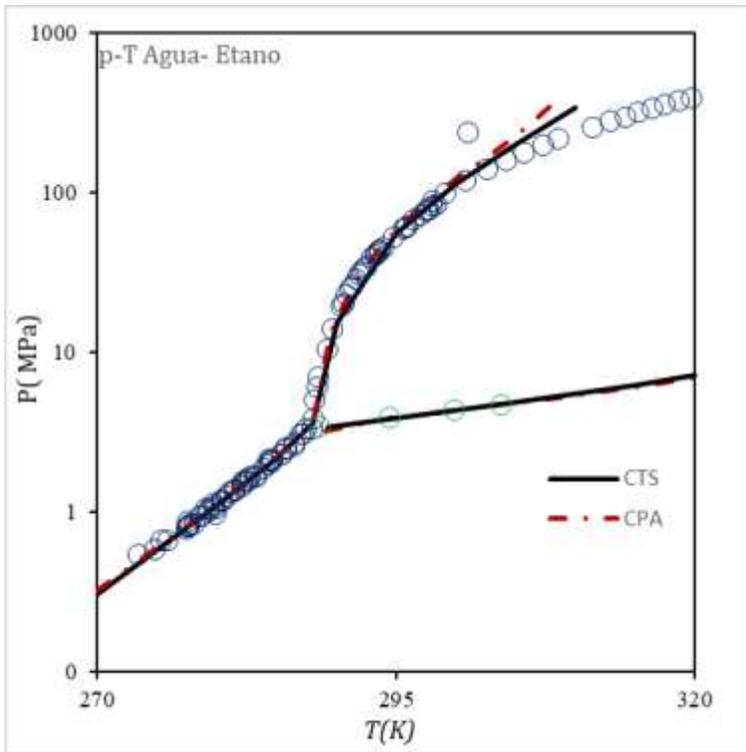
[5] Oliveira, M. B., J. A. P. Coutinho, and A. J. Queimada. "Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS." *Fluid Phase Equilibria* 258.1 (2007): 58-66.

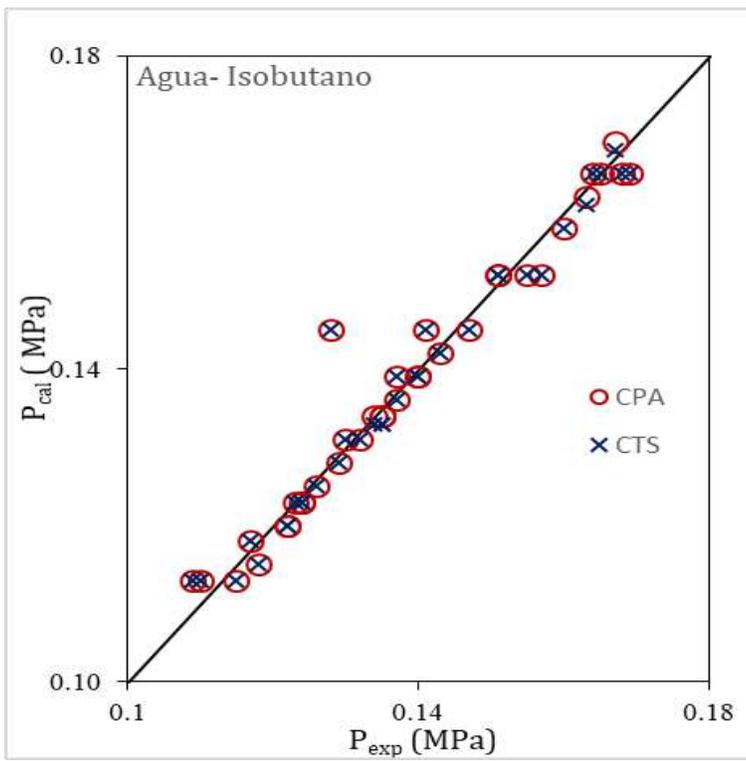
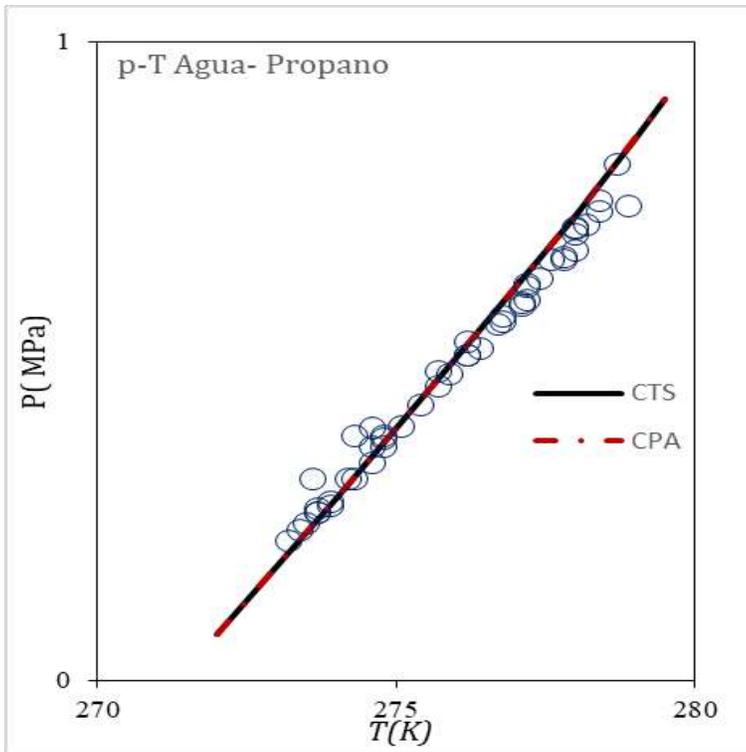
Apéndice B Diagramas de presión de formación de hidratos simples

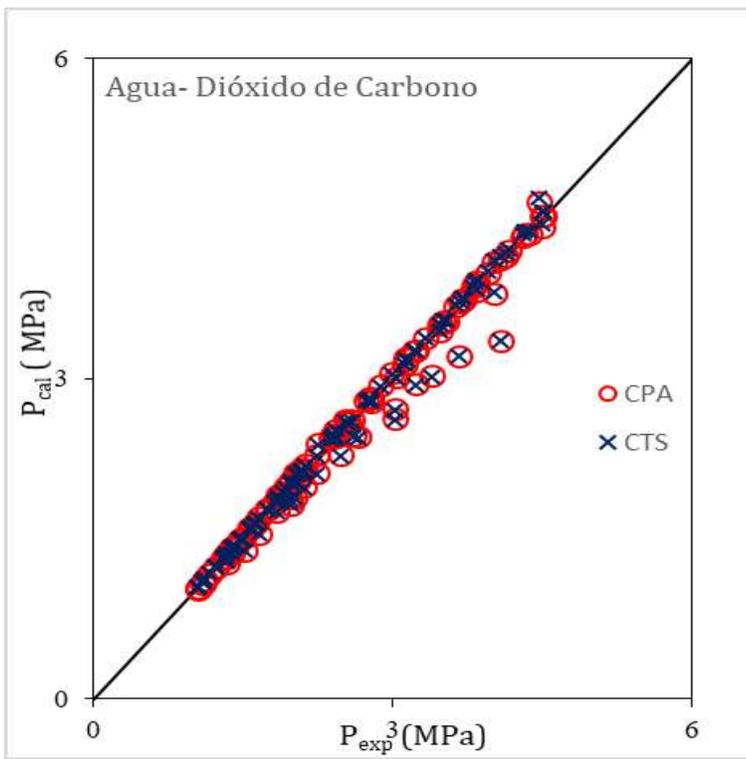
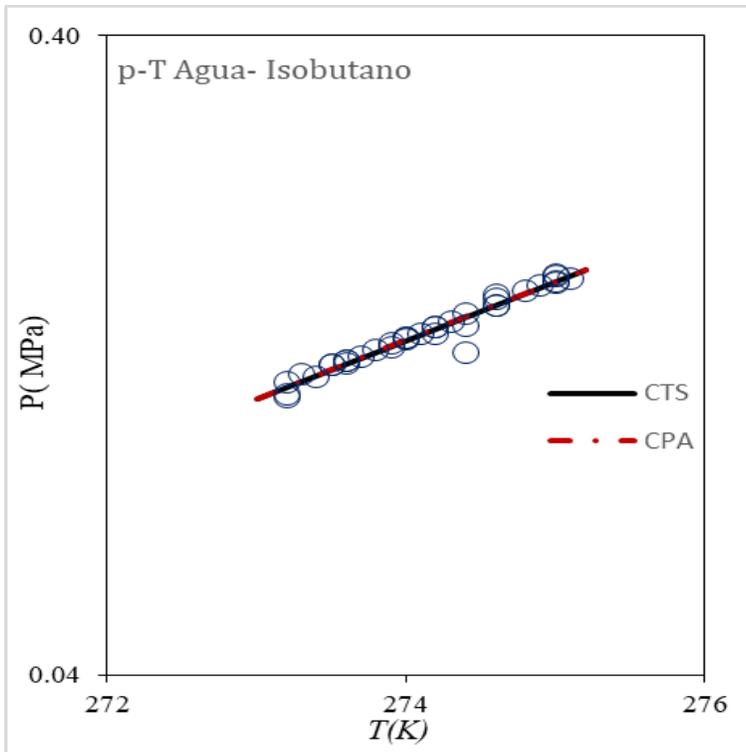
Símbolos: tacha modelado con CTS y círculo modelado con CPA

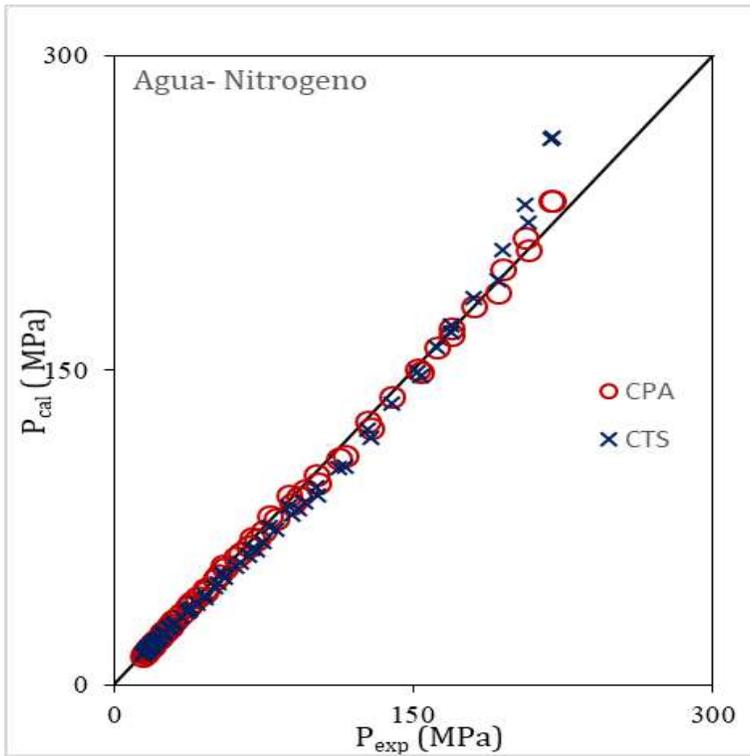
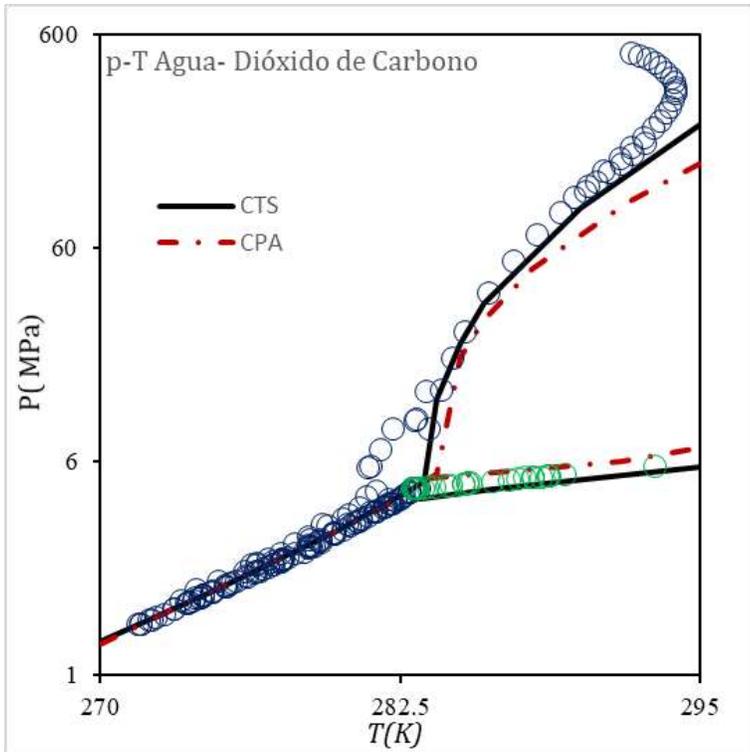


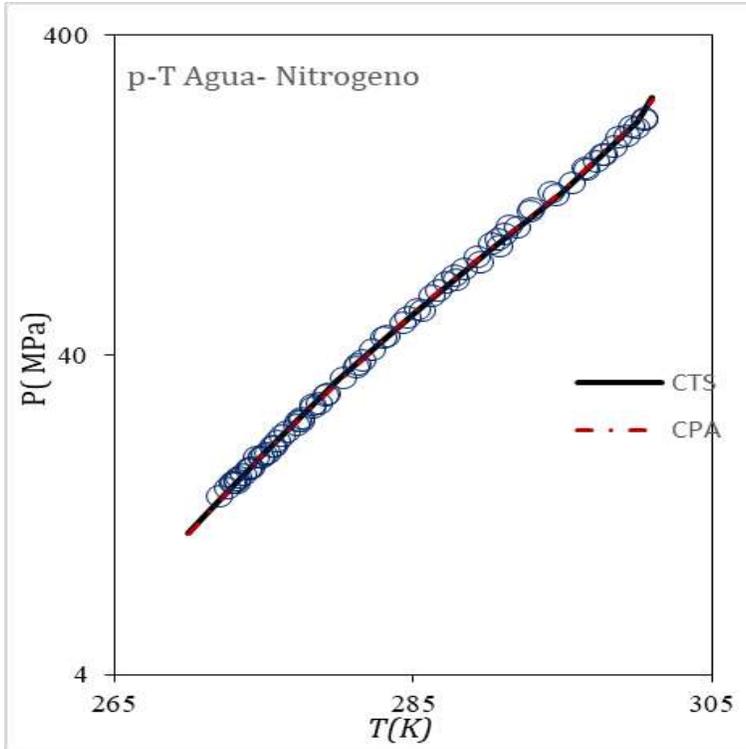






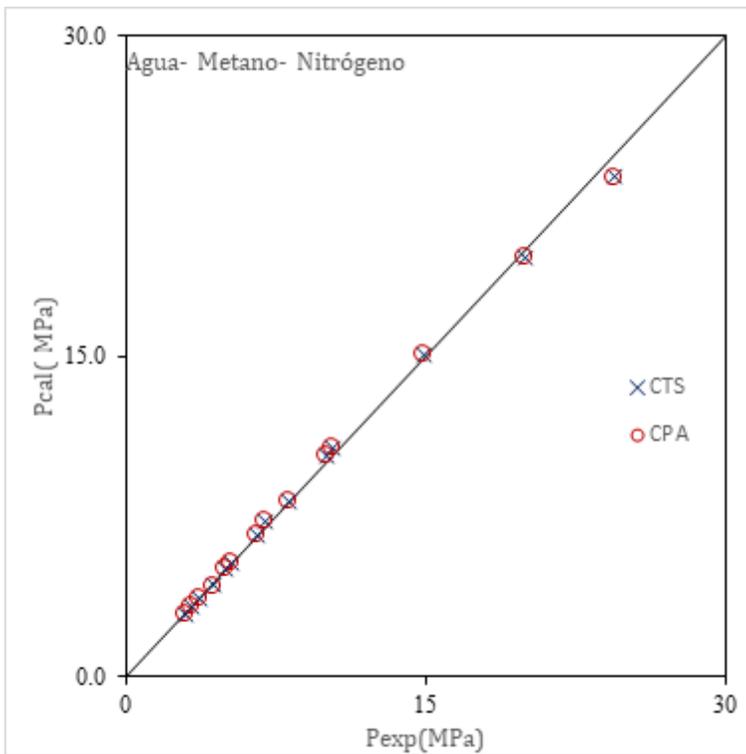




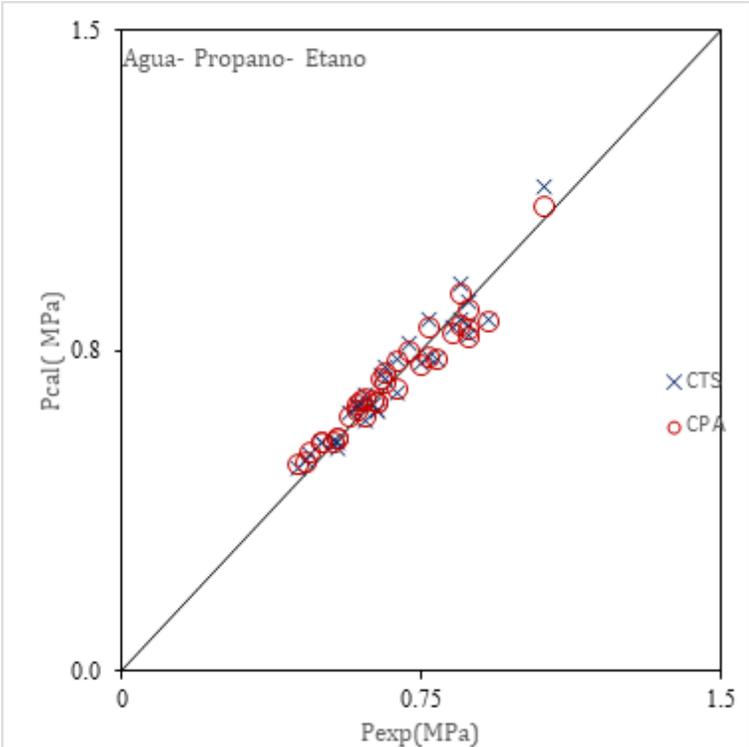
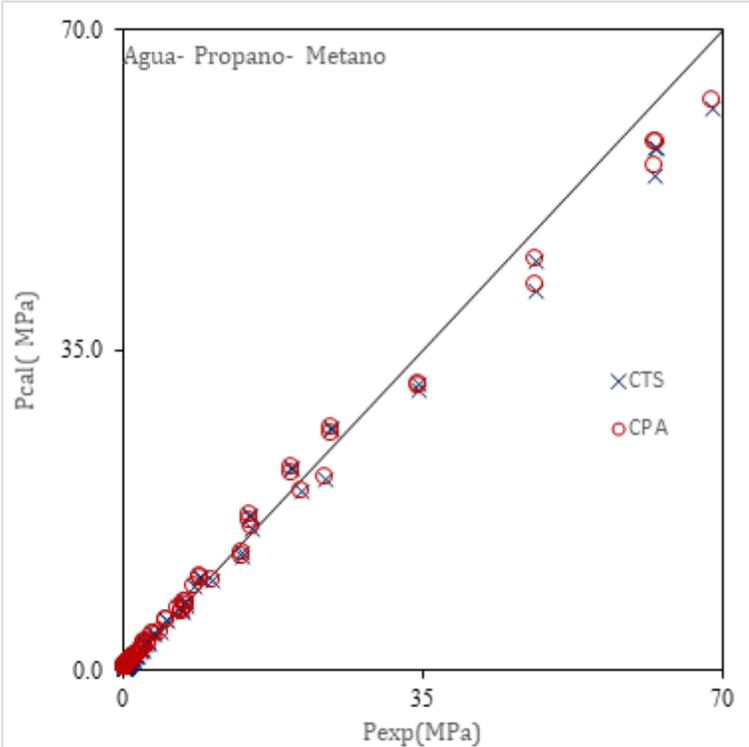


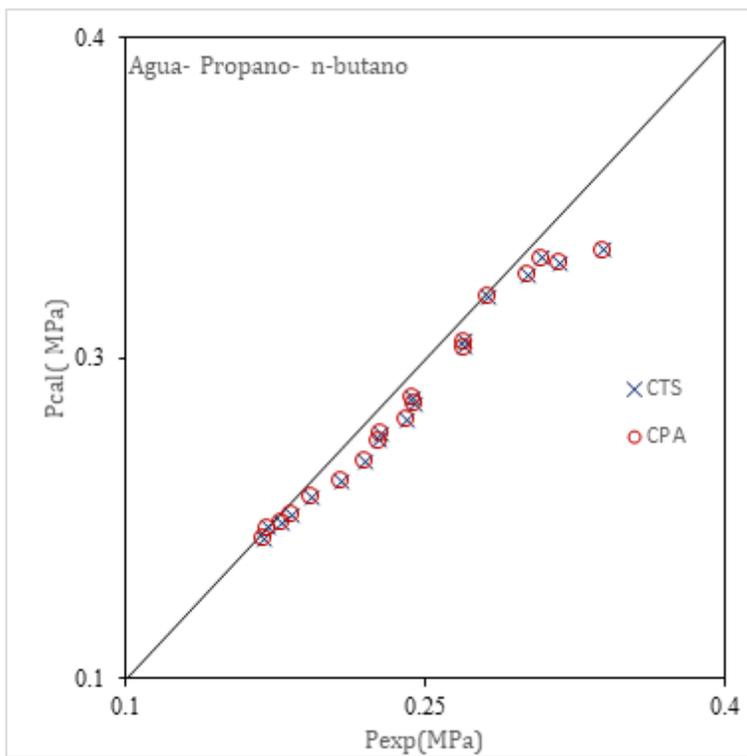
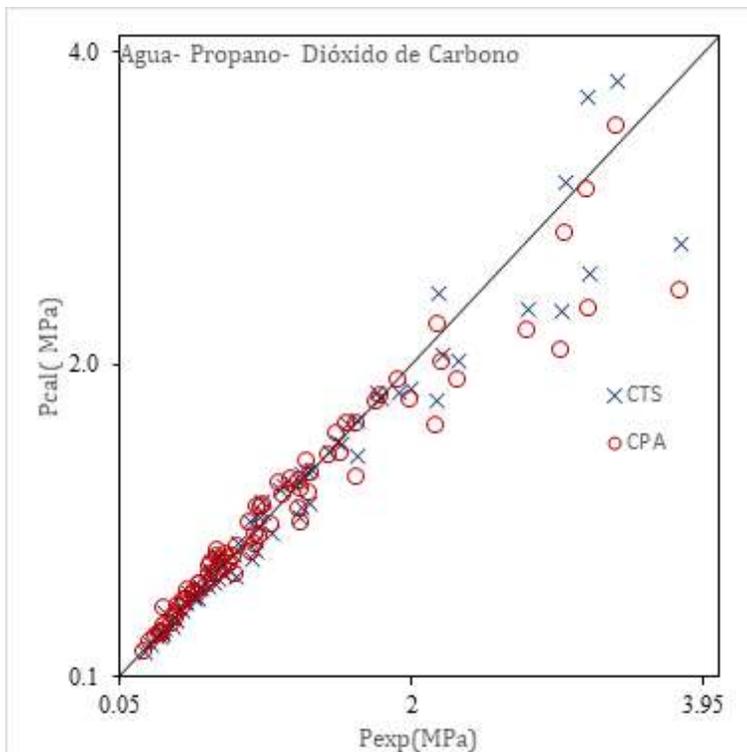
Apéndice C Diagramas de presión de formación de hidratos binarios

Diagramas SI



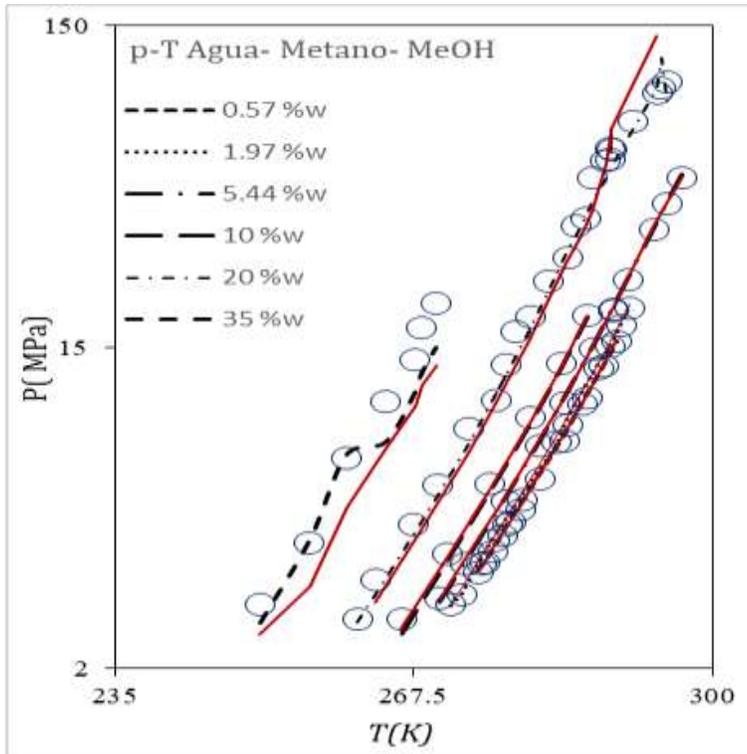
Diagramas SII

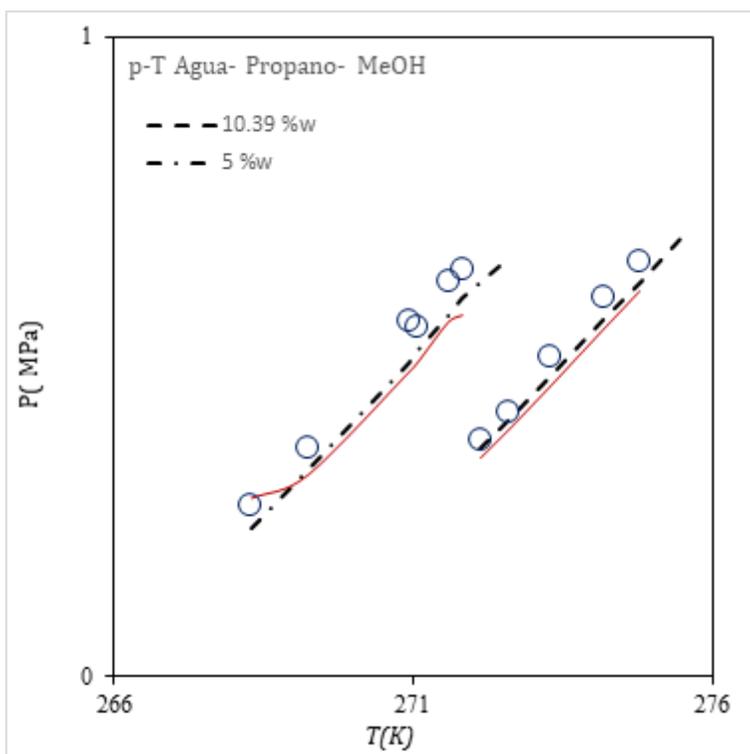
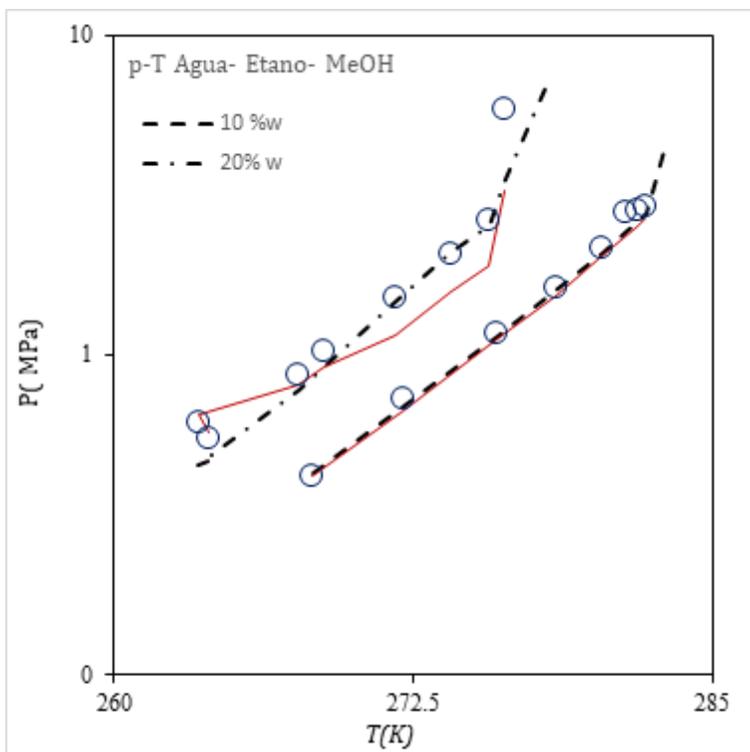


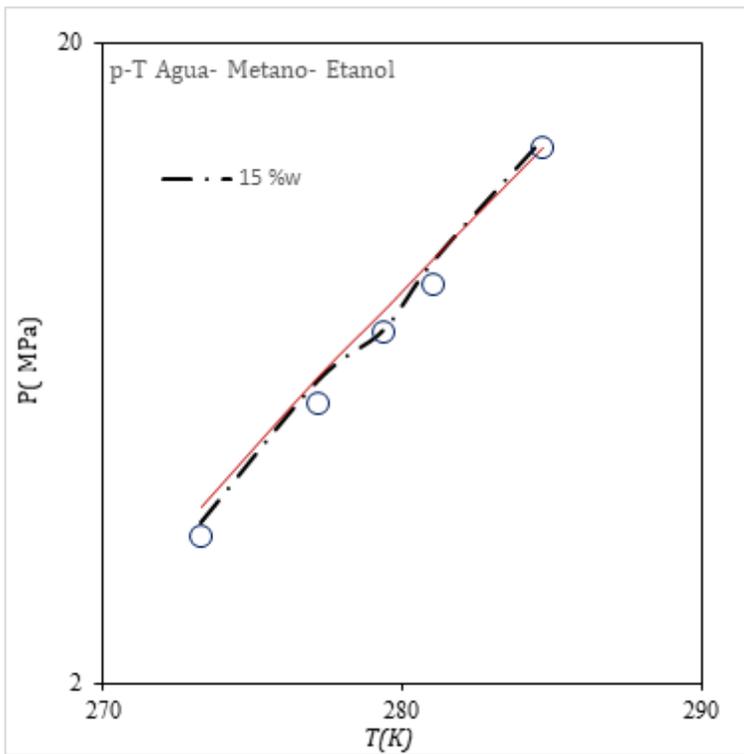
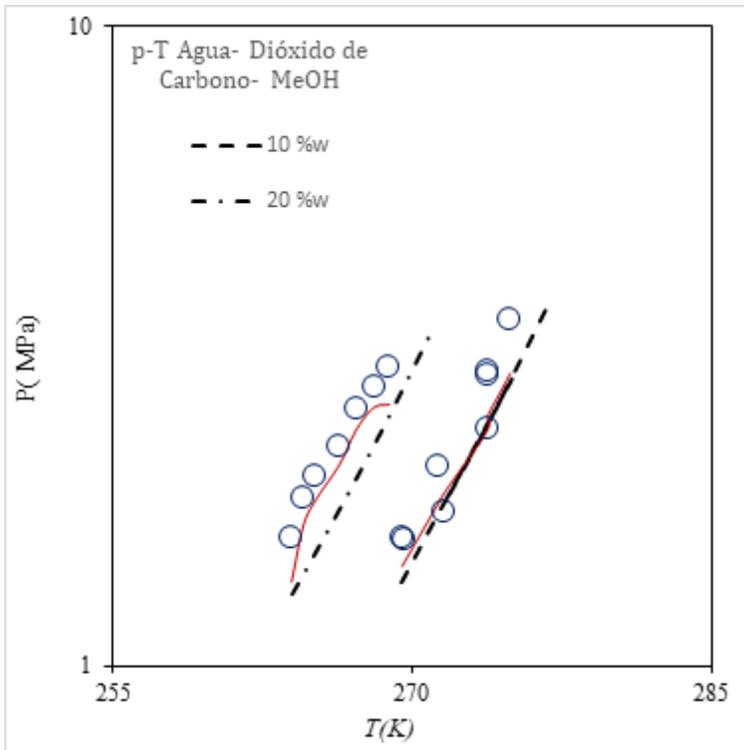


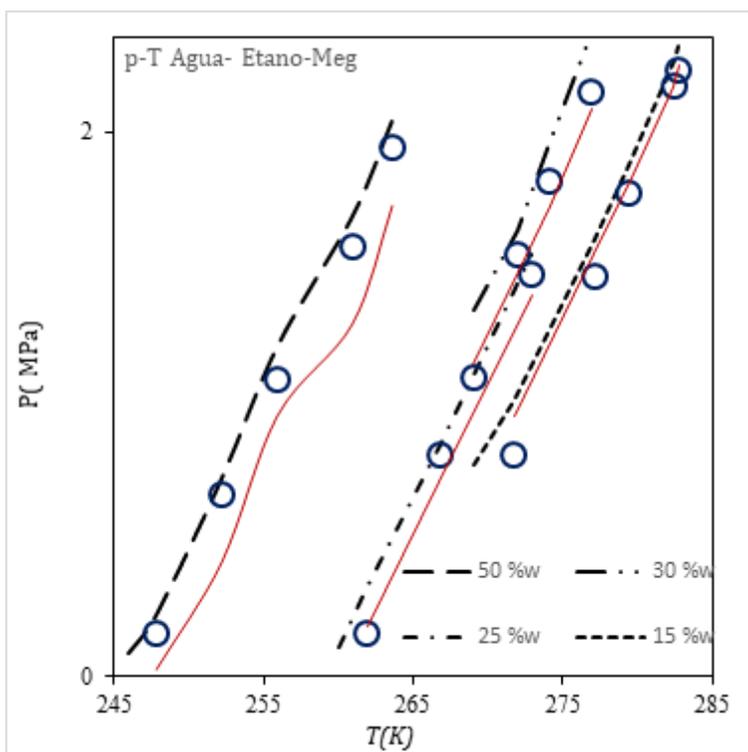
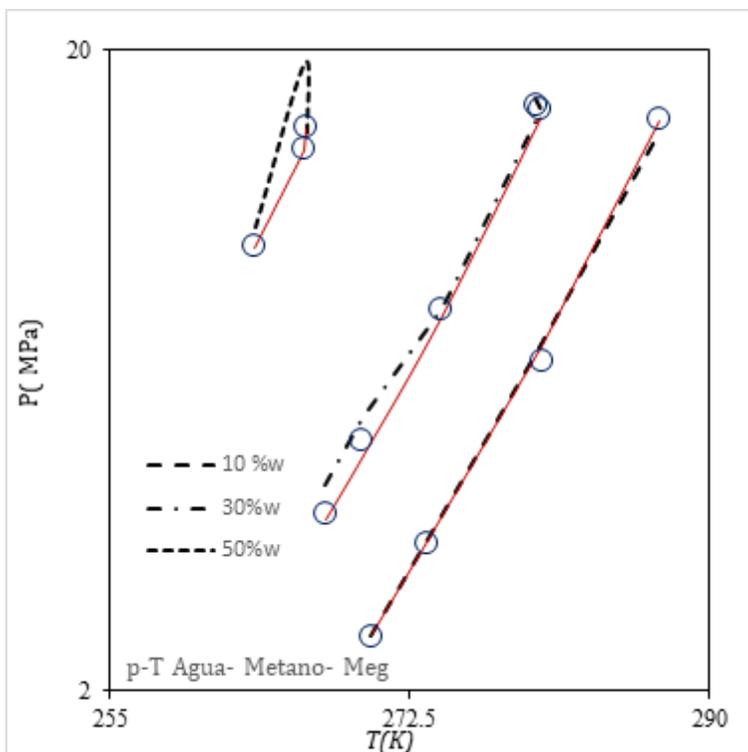
Apéndice D Diagramas de presión de formación de hidratos con inhibidores.

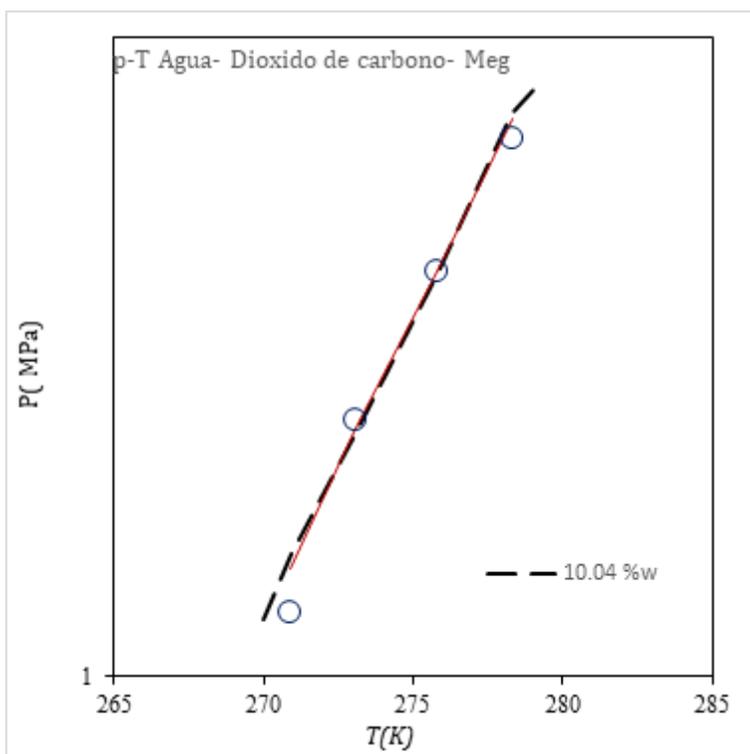
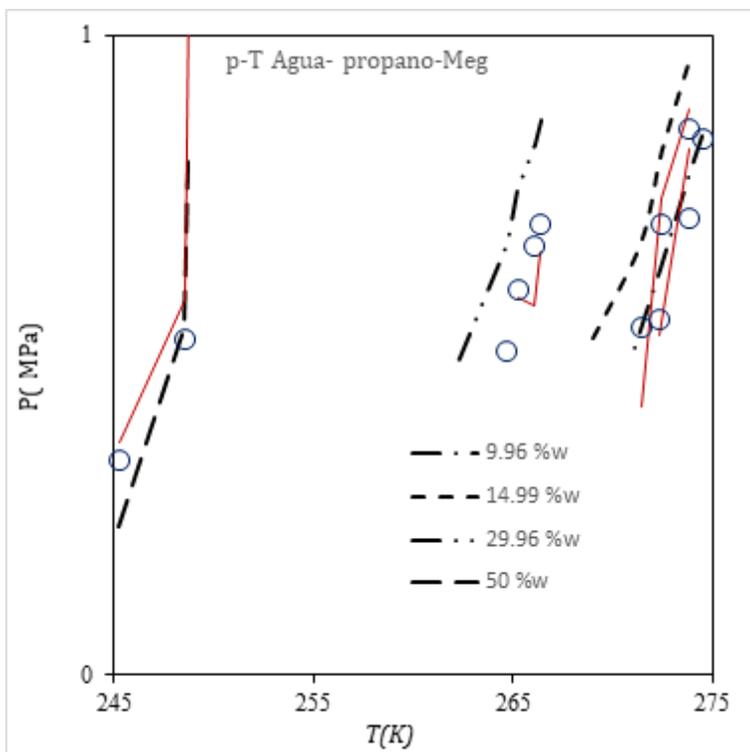
Las líneas continuas representan los cálculos con la ecuación CTS, y las líneas discontinuas los cálculos con la ecuación CPA

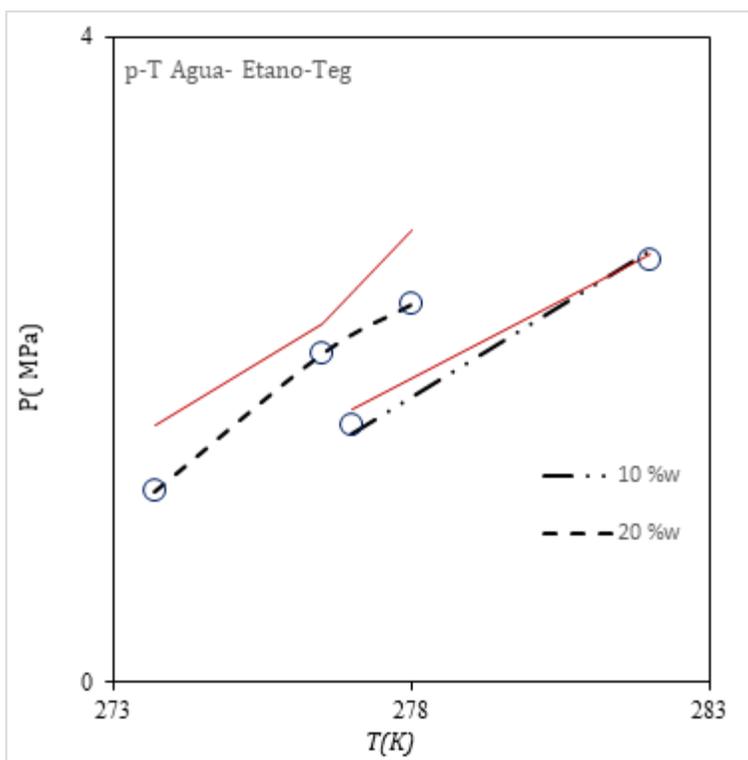
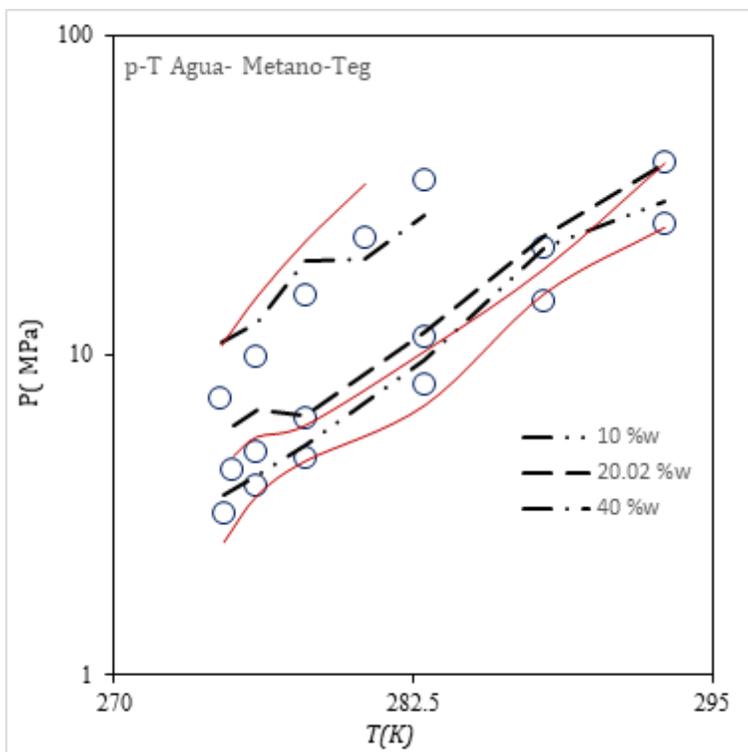


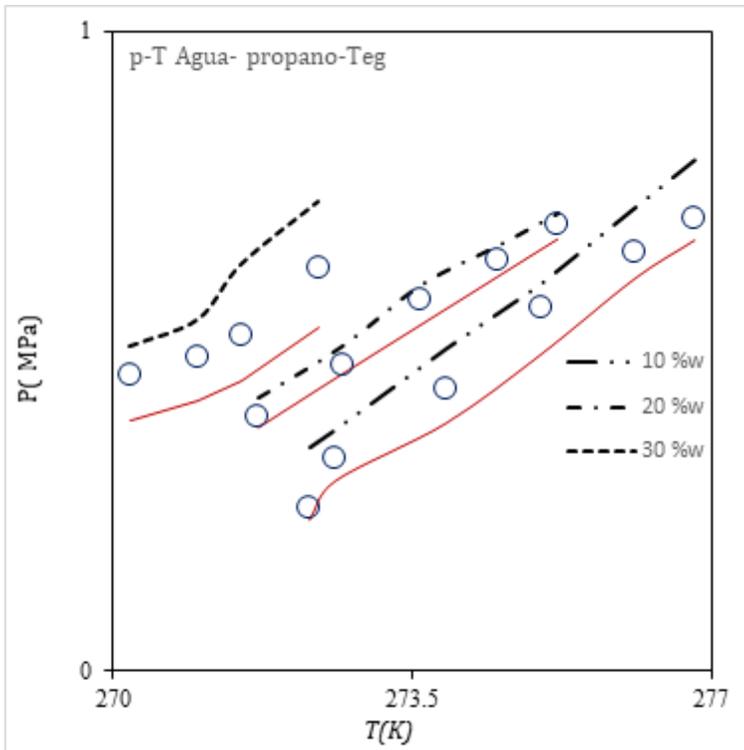












Apéndice E Hidratos multicomponentes

