



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

| | | |
|---|----------------------------|--------------------------|
| Apellidos y nombre: Algaba Fernández, Jesús | NIF/ Pasaporte: [REDACTED] | Nacionalidad: [REDACTED] |
| Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED] | | |
| Teléfono: [REDACTED] | | [REDACTED] |
| iD ORCID: 0000-0001-8371-5287 | | |
| Según formato: 0000-0000-0000-0000 | | |

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

| |
|---|
| Título: Propiedades interfaciales y equilibrio de fase de promotores/inhibidores de hidratos mediante dinámica molecular |
| Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental, Universidad de Huelva |
| Departamento: Departamento de Ciencias Integradas (Física Aplicada) |
| Director/es: Dr./Dra.: Felipe Jiménez Blas iD ORCID: 0000-0001-9030-040X Dr./Dra.: José Manuel Míguez Díaz iD ORCID: |
| Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (<i>máx. 4000 caracteres</i>) <p>Existe un creciente interés en el estudio de los hidratos de gases debido a sus aplicaciones energéticas y medioambientales. Las condiciones de estabilidad de estos hidratos pueden ser ampliamente modificadas mediante aditivos que pueden promover o inhibir la formación de estos. El tetrahidrofurano (THF) es uno de los promotores de hidratos más ampliamente conocido y usado. Sin embargo, muy pocos estudios han sido dedicados a la determinación de sus propiedades termodinámicas, y al estudio de los equilibrios de fases de sus mezclas con el resto de compuestos que forman el hidrato de gas (agua, H₂O, metano, CH₄, dióxido de carbono, CO₂, . . .).</p> <p>Como primera aproximación para comprender las propiedades termodinámicas de las mezclas binarias de THF+CO₂(2), CH₄(2) y +H₂O(2), los diagramas de fases a altas presiones de estos sistemas fueron obtenidos usando la ecuación de estado SAFT-VR (del inglés, Statistical Associating Fluid Theory-Variable Range). En este trabajo, se estudió el comportamiento termodinámico de estos sistemas mezcla desde un punto de vista teórico. Las predicciones teóricas obtenidas fueron usadas como punto de partida en los siguientes trabajos.</p> <p>También se ha estudiado la capacidad de diferentes modelos de THF para determinar sus propiedades interfaciales a través de la simulación directa de la interfase líquido-vapor. El THF fue modelado utilizando seis modelos moleculares diferentes, tres de ellos basados en la aproximación de átomos-unidos y los otros tres basados en la aproximación de coarse grained. Uno de los modelos de átomos-unidos se propuso en este estudio y es una versión rígida y plana del modelo original TraPPE-UA (del inglés, Transferable Potentials for Phase Equilibria-United Atoms) de THF propuesto por Keasler et al. [J. Phys. Chem. B 115, 11234 (2012)]. Para los seis modelos de THF estudiados, se examinaron los perfiles de densidad, las densidades de coexistencia, la anchura interfacial y la tensión interfacial. Esta versión rígida pudo proporcionar resultados similares al modelo flexible al mismo tiempo que proporciona simulaciones más rápidas.</p> <p>Para validar las predicciones teóricas obtenidas para la mezcla binaria THF+CO₂, se ha medido experimentalmente la tensión interfacial, las densidades de coexistencia y la adsorción de Gibbs relativa a dos temperaturas (298.15 y 353.15 K) y a varias presiones. Además, se calcularon los perfiles de densidad aplicando la Teoría del Gradiente Cuadrado. Los resultados experimentales se utilizaron, junto con las predicciones teóricas obtenidas utilizando SAFT-VR, como punto de partida en el estudio de la mezcla binaria THF+CO₂ utilizando simulación en dinámica molecular. Estas simulaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones termodinámicas en las que se llevaron a cabo los experimentos. El THF fue modelado usando la versión original y la versión rígida del modelo TraPPE-UA de THF. El acuerdo entre los resultados de simulación, utilizando ambos modelos, con los datos experimentales y las predicciones teóricas fue excelente en la mayoría de los</p> |



Siguiendo los pasos de los trabajos anteriores, se ha estudiado, de forma experimental y mediante simulación en dinámica molecular, las propiedades interfaciales y los equilibrios de fases de la mezcla binaria THF+CH₄. Nuevamente, el acuerdo entre resultados obtenidos mediante simulación, teoría y experimentos fue excelente en la mayoría de las condiciones termodinámicas estudiadas. En este punto, es importante mencionar, que antes de este trabajo, no existían datos experimentales o de simulación para la mezcla binaria THF+CH₄.

Por otro lado, la familia de los *n*-alcoholes ha sido ampliamente utilizada como inhibidor de hidratos. Para la mezcla binaria de H₂O+*n*-alcohol (desde el *n*-butanol al *n*-heptanol), hemos estudiado las propiedades interfaciales y los equilibrios de las fases. Los resultados obtenidos de simulación en dinámica molecular se compararon con resultados experimentales tomados de la literatura.

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

There is an increasing interest in the gas hydrates study due to their energetic and environmental applications. The thermodynamic stability conditions of these hydrates can be widely modified using additives which can promote or inhibit their formation. Tetrahydrofuran (THF) is one of the most known and used hydrate promoters. However, a very limited number of studies have been devoted to the determination of its thermodynamic properties, and to the study of the phases equilibria of their mixtures with the rest of the compounds which form the gas hydrate (water, H₂O, methane, CH₄, carbon dioxide, CO₂,...).

As a first approximation to understand the thermodynamic properties of the THF+CO₂(2), CH₄(2), and +H₂O(2) binary mixtures, the high pressures phases diagrams of these systems were obtained using the equation of state SAFT-VR (Statistical Associating Fluid Theory-Variable Range). In this work, the thermodynamic behaviour of these mixture systems was studied from a theoretical point of view. The theoretical predictions obtained were used as a start point in the following works.

We have also studied the ability of different THF models, taken from the literature, to determine their interfacial properties through the direct simulation of the vapour-liquid interface. The THF was modelled using six different molecular models, three of them based on the united-atoms approach and the other three based on a coarse-grained approach. One of the united-atoms models was proposed in this study and it is an approximate rigid and planar version of the original TraPPE-UA THF model (*Transferable Potentials for Phase Equilibria-United Atoms*) proposed by Keasler *et al.* [J. Phys. Chem. B 115, 11234 (2012)]. For the six studied THF model, we examined the density profiles, the coexistence densities, interfacial thickness and the surface tension. This rigid version was able to provide similar results as the flexible model at the same time that it provides faster simulations.

In order to validate the theoretical predictions obtained to the THF+CO₂ binary mixture, we have measured experimentally the interfacial tension, the coexistence densities and the relative Gibbs adsorption at two temperatures (298.15 and 353.15 K) and at several pressures. In addition, density profiles were calculated applying the Square Gradient Theory. The experimental results were used, together with the theoretical predictions obtained using SAFT-VR, as a start point in the study of the THF+CO₂ binary mixture using molecular dynamic simulation. These simulations were carried out at the same thermodynamic conditions at which the experiments were performed. THF was modelled using the original and the rigid version of the TraPPE-UA THF model. The agreement between molecular dynamic simulation results, with the experimental data and the theoretical predictions were excellent in the majority of the cases.

Following the steps of the previous works, we have studied experimentally, and using molecular dynamic simulation, the interfacial properties and the phase equilibria of the binary mixture of THF+CH₄ at 300 and 370 K at several pressures. In this study, the THF was only modelled using the rigid TraPPE-UA THF model due to this one provides equally acceptable results than the original flexible Keasler's model, but it needs lesser simulation times. Again, the agreement between simulation, theoretical and experiment results was excellent in the majority of the thermodynamic studied conditions. At this point, it is important to mention that before this work there were not experimental or simulation results for the THF+CH₄ binary mixture.

On the other hand, the family of the *n*-alcohols has been widely used as hydrate inhibitors. For the H₂O+*n*-alcohol binary mixture (from *n*-butanol to *n*-heptanol), we have studied the interfacial properties and the phases equilibria. The results obtained from molecular dynamics simulation were compared with experimental results taken from the literature.

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)



[220510] Mecánica Estadística, [221300] Termodinámica, [120326] Simulación

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (**máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma**)

Statistical Mechanic, Thermodynamic, Simulation

Materias UNESCO (seleccione, picando en [+], alguno de los campos, disciplinas o subdisciplinas que aparecen en la siguiente url: <http://rabida.uhu.es/dspace/page/unesco>)

- [2205.10 Mecánica Estadística](#)
- [2213 Termodinámica](#)
- [1203.26 Simulación](#)

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES?

SI

NO

(tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, _____ 20 de Junio de 2019

Firma del interesado

Fdo. Jesús Algaba Fernández