



Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



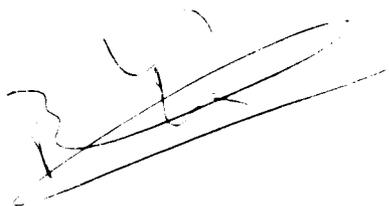
**INGENIERO QUÍMICO**  
**Curso académico 2004/05**  
**Trabajo de Fin de Carrera**

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS  
DE DOS CENTROS MEDIANTE GCMC**

**Autor: Ana Belén Pinar Prieto**  
**Directores: Baudilio Coto García**  
**Ana María Morales Cas**

El presente trabajo de investigación titulado *Estudio de la adsorción de moléculas de dos centros mediante GCMC* constituye la memoria que presenta Ana Belén Pinar Prieto en la asignatura Trabajo Fin de Carrera y ha sido realizado en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores Baudilio Coto García y Ana María Morales Cas.

Móstoles, 29 de junio de 2005

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Baudilio Coto García', written in a cursive style.

Fdo. Baudilio Coto García

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ana María Morales Cas', written in a cursive style and enclosed within an oval shape.

Fdo. Ana María Morales Cas

En primer lugar, doy las gracias a Ana María Morales Cas por todo lo que me ha enseñado sobre la simulación molecular de la adsorción.

Quiero expresar mi gratitud a Baudilio Coto García. Me siento afortunada por haber tenido la oportunidad de aprender algo de quien tanto sabe.

Por otra parte, agradezco a mi hermano Sergio toda su ayuda, dedicándome el tiempo que no tenía. También agradezco a José que me haya aguantado este año, que no es fácil. No me quiero olvidar de mi amigo Paco; me alegro de haber estudiado con alguien que llegará tan lejos.

Además, quiero dar las gracias a Inma, porque su ilusión por aprender y su capacidad de trabajo han sido para mí un estímulo constante en este curso. No sé como agradecerle que me escuche siempre que lo necesito, y que sea la persona que mejor me entiende.

Y, por último, gracias a la persona que más me ha apoyado durante estos cinco años de carrera, mi madre.

Móstoles, 29 de junio de 2005



<b>1. RESUMEN</b> .....	<b>2</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
3.1 ADSORCIÓN .....	5
3.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) .....	7
3.3 SIMULACIÓN MOLECULAR .....	9
3.4 SIMULACIÓN MOLECULAR DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN .....	14
<b>4. MÉTODO DE CÁLCULO</b> .....	<b>23</b>
4.1 MOLÉCULAS DE DOS CENTROS .....	24
4.2 ROTACIÓN (subrutina <i>ROTAR</i> ) .....	25
4.3 ORIENTACIÓN DE LAS MOLÉCULAS .....	28
4.4 ENERGÍA DE INTERACCIÓN (subrutina <i>ENERGÍA</i> ) .....	30
4.5 TRASLACIÓN (subrutina <i>TRASLADAR</i> ) .....	31
4.6 CREACIÓN (Subrutina <i>CREAR</i> ) .....	33
4.7 CONDICIONES PERIÓDICAS DE CONTORNO .....	34
4.8 DIAGRAMA DE FLUJO .....	36
4.9 PROPIEDADES DEL SISTEMA ADSORBATO-ADSORBENTE Y CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	38
4.10 PARÁMETROS DE EJECUCIÓN .....	40
4.11 DATOS DE SALIDA DEL PROGRAMA .....	41
4.12 CANTIDAD ADSORBIDA .....	41
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>43</b>
5.1 SISTEMA ETILENO + NEGRO DE HUMO .....	43
5.2 SISTEMA ETANO + CARBÓN ACTIVO .....	47
5.3 DISTRIBUCIÓN CONFIGURACIONAL .....	49
5.4 DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA .....	60
5.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	63
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>69</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>71</b>
<b>8. ANEXO</b>	



# 1. Resumen

---

## 1. RESUMEN

En este trabajo fin de carrera se realiza el estudio del equilibrio de adsorción de *moléculas lineales (de dos centros)* en *carbón activo* mediante *simulación molecular*. La simulación molecular consiste en el planteamiento de las ecuaciones de la mecánica estadística para el sistema que se estudia, y su resolución numérica, de forma que se obtienen los valores de las propiedades microscópicas para cada configuración del sistema. Estas propiedades se evalúan para un número suficientemente elevado de configuraciones, y, mediante la termodinámica estadística, se relacionan con las propiedades observables o macroscópicas. Para llevar a cabo la simulación es necesario conocer las interacciones entre las moléculas del sistema. En el caso de la adsorción, se deben utilizar modelos que describan las moléculas de adsorbato, el adsorbente y la interacción entre ambos.

Los métodos de simulación utilizados para resolver las ecuaciones de la mecánica estadística son la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo. En este caso se ha utilizado el método de Monte Carlo, que, aplicado a la simulación molecular, se basa en la generación de una configuración al azar del sistema que se simula, la evaluación de la energía de dicha configuración y la asignación de una probabilidad que se corresponda con el incremento energético provocado por el cambio de configuración. Para calcular la energía de la configuración se evalúan todas las interacciones que se dan en el sistema, que en el equilibrio de adsorción son las interacciones entre las moléculas de fluido, y las interacciones de éstas con el sólido.

La obtención de datos de equilibrio de adsorción y el estudio de las propiedades de la fase adsorbida mediante simulación molecular permite reducir considerablemente el tiempo necesario en la investigación experimental, así como los costes económicos que ésta implica. Por otra parte, los estudios por simulación molecular permiten realizar la descripción microscópica de la configuración de las moléculas de adsorbato en el interior del poro. Esto permite conocer detalles no accesibles experimentalmente, que ayudan a la comprensión del fenómeno de la adsorción. De esta forma, los resultados proporcionados por la simulación molecular constituyen una información complementaria a los resultados obtenidos experimentalmente o por la aplicación de modelos termodinámicos.

El equilibrio de adsorción viene determinado por la igualdad de temperaturas y potenciales químicos en la fase fluida y en la fase adsorbida. Por ello, se ha utilizado el *método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico (GCMC)*, en el que el volumen, potencial químico y

temperatura se mantienen constantes. De esta forma, el potencial químico se fija como un valor conocido, y a partir de él se calcula la presión de la fase fluida en equilibrio con la fase adsorbida. Se fija también la temperatura a la que se lleva a cabo la simulación, así como el volumen de poro. La cantidad adsorbida en equilibrio se calcula a partir del número de moléculas en el interior del poro.

En este trabajo se plantea el estudio mediante simulación molecular del equilibrio de adsorción de moléculas lineales en carbón activo. Se ha estudiado el sistema etano + carbón activo. El etano es un compuesto orgánico volátil (COV). Estos compuestos son contaminantes atmosféricos perjudiciales tanto para la salud humana como para el medio ambiente debido a su contribución a la formación del smog fotoquímico y de ozono troposférico. En la actualidad, la adsorción en carbón activo es un proceso muy utilizado para controlar las emisiones de COVs y recuperar vapores con alto valor comercial, puesto que es un sistema flexible, simple, con bajos costes de operación y un elevado porcentaje de recuperación.

Para realizar este estudio se ha desarrollado una herramienta de cálculo en lenguaje FORTRAN basada en el método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico, modificando un programa ya existente, desarrollado para moléculas esféricas, para adaptarlo a la simulación de moléculas lineales. Previamente a su utilización para el estudio del equilibrio de adsorción de etano en carbón, el algoritmo se ha validado mediante la comparación de los datos de simulación con datos experimentales.

A partir de los resultados obtenidos mediante simulación molecular, se ha realizado una descripción microscópica en términos de distribución configuracional y perfiles de energía del sistema etano + carbón activo, analizando los perfiles de densidad, la orientación de las moléculas según la zona del poro en la que se encuentren y las funciones de distribución de energía. Se ha llevado a cabo un estudio del efecto del tamaño de poro en las posiciones y orientaciones de las moléculas, así como en la densidad de la fase adsorbida y en el estado energético del sistema. También se han obtenido isothermas de adsorción, que se han comparado con los datos experimentales.

## **2. Objetivos**

---

## 2. OBJETIVOS

En este trabajo fin de carrera se plantea el estudio mediante simulación del equilibrio de adsorción de moléculas lineales (de dos centros). Para ello es necesario desarrollar un algoritmo basado en el método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico (GCMC) para el equilibrio de adsorción de moléculas lineales.

Los objetivos de este trabajo fin de carrera son los siguientes:

- Desarrollo de un algoritmo basado en el método de Monte Carlo para la simulación del equilibrio de adsorción de moléculas lineales. Para ello se ha partido de un programa de simulación ya existente, desarrollado para moléculas esféricas, modificando la parte relativa a la geometría lineal de la molécula, así como la descripción en términos de distribución configuracional para este caso.
- Validación del algoritmo realizando la comparación de los datos obtenidos mediante simulación con datos experimentales.

La herramienta de simulación desarrollada se utilizará para el estudio del equilibrio de adsorción de etano en carbón activo desde los siguientes puntos de vista:

- Descripción de la posición de las moléculas lineales en el interior del poro mediante los perfiles de densidad.
- Descripción de la orientación preferente de las moléculas según la zona del poro en la que se encuentren.
- Obtención de las funciones de distribución de energía en los tamaños de poro estudiados para conocer el estado energético del sistema.
- Estudio de la influencia del tamaño de poro en la configuración de las moléculas y en la energía del sistema. Para ello se realizarán simulaciones en un intervalo de tamaños de poro de 7,0 a 20,0 Å.
- Obtención de isothermas de adsorción y comparación con la isoterma experimental.

## **3. Introducción**

---



## 3. INTRODUCCIÓN

### 3.1 ADSORCIÓN

La adsorción es la retención selectiva de uno o varios componentes de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido. Los componentes retenidos se denominan adsorbatos, y el sólido, adsorbente.

Entre las principales aplicaciones de la adsorción se encuentran las siguientes:

- Almacenamiento de gases.
- Control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles.
- Separación de componentes con propiedades físicas parecidas (puntos de ebullición, solubilidad en un disolvente).

Según el tipo de interacción entre adsorbente y adsorbato, se pueden distinguir dos tipos de adsorción:

- Adsorción física o fisisorción.

Las fuerzas de interacción adsorbato-adsorbente son de tipo Van del Waals o enlaces de hidrógeno, pero sin que se forme un verdadero enlace químico entre ellos. El calor de adsorción es similar al calor de cambio de fase ( $<40$  kJ/mol) [Rodríguez Renuncio, J.A. y col., 2000].

- Adsorción química o quimisorción.

Es el resultado de una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente. La fuerza de unión es mucho más intensa que para la adsorción física, formándose verdaderos enlaces químicos. El calor liberado alcanza valores del orden de los que corresponden a las reacciones químicas ( $>80$  kJ/mol).

La adsorción física es reversible y es la única que tiene interés en las operaciones de separación de mezclas. Las especies quedan adsorbidas en la estructura del sólido adsorbente hasta que se satura. En ese momento se ha alcanzado la capacidad de adsorción del adsorbente, y el lecho de adsorción debe regenerarse para la recuperación de los adsorbatos retenidos y para disponer de nuevo del lecho en las condiciones originales. En la etapa de regeneración tiene lugar el proceso de desorción, que se puede realizar por métodos térmicos (calefacción del lecho), mediante una disminución de la presión o por arrastre con un gas inerte.

La selección del adsorbente que se va a utilizar se realiza atendiendo a los aspectos que definen el proceso de adsorción que se quiera llevar a cabo. Las propiedades que debe reunir un adsorbente son las siguientes:

- La superficie específica debe ser lo más elevada posible para que se establezca mayor contacto entre adsorbente y adsorbato.
- El tamaño de poro debe ser tal que permita el paso de los adsorbatos y evite la entrada de moléculas no deseadas por el efecto de tamiz molecular.
- El volumen de poro debe proporcionar una capacidad de adsorción adecuada.
- El adsorbente debe adsorber selectivamente el adsorbato deseado. Esto depende del tamaño de poro (efecto de tamiz molecular) y de la afinidad adsorbato-adsorbente.
- Las propiedades mecánicas del adsorbente han de proporcionarle la suficiente resistencia como para que no se disgregue.
- El adsorbente debe ser fácilmente regenerable.

Los adsorbentes más utilizados a escala industrial son: carbón activo, gel de sílice, alúmina y zeolitas. En la fisisorción la principal característica que diferencia los distintos adsorbentes es la polaridad de su superficie, que determina el tipo de compuestos por los cuales tendrán mayor afinidad. De los adsorbentes citados, el carbón activo es el principal adsorbente apolar. Por ello, es el adsorbente más utilizado en los procesos de recuperación de COVs.

En la adsorción se distinguen tres fases: fase fluida, de la que se retira el adsorbato, fase adsorbida, y adsorbente. El equilibrio se establece entre la fase fluida y la fase adsorbida; y se alcanza cuando las temperaturas y potenciales químicos de las fases fluida y adsorbida se igualan, y permanecen constantes la presión de la fase fluida y la presión superficial.

El equilibrio de adsorción puede estudiarse desde tres puntos de vista [Gubbins, K., 1989]:

- Obtención de datos experimentales.
- Uso de teorías termodinámicas y métodos semiempíricos.
- Uso de métodos estadísticos: simulación molecular y DFT (density functional theory) [Evans, R. y Tarazona, P., 1984].

En el caso de la adsorción, la obtención de datos de equilibrio y el estudio de las propiedades de la fase adsorbida son necesarios para el diseño de los procesos y la determinación de las condiciones óptimas de operación. Este tipo de estudios se puede abordar mediante técnicas de simulación

molecular, que reducen considerablemente el tiempo necesario en la investigación experimental así como los costes económicos que ésta implica.

El tratamiento termodinámico macroscópico de los datos experimentales permite correlacionar datos para la posterior interpolación entre diferentes condiciones, pero no proporciona información sobre la relación entre las propiedades calculadas y las fuerzas intermoleculares, por lo que no tienen capacidad predictiva. Mediante simulación molecular es posible predecir las propiedades físicas de un sistema. Además, proporciona resultados en condiciones de presión, temperatura y composición en las que es difícil realizar estudios experimentales.

Por otra parte, los estudios mediante simulación molecular permiten obtener información microscópica de las moléculas de adsorbato y el sólido adsorbente: perfiles de densidad, orientación de las moléculas, valores de la energía de interacción fluido-sólido y funciones de distribución de energía. Esto permite conocer detalles que no son accesibles experimentalmente, y que ayudan a una mejor comprensión del fenómeno de la adsorción. De esta forma, los resultados que proporciona la simulación molecular constituyen una información complementaria a los resultados obtenidos experimentalmente o por la aplicación de modelos termodinámicos.

### 3.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son contaminantes atmosféricos que han adquirido una importancia creciente en las últimas décadas. Se caracterizan por su fácil evaporación o elevada volatilidad, y su alto riesgo para el medio ambiente y la salud de las personas.

Se definen como “compuestos orgánicos volátiles, de naturaleza antropogénica, capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno” [Rosa-Brussin, 1997].

Dentro de los COVs se incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aldehídos, cetonas y algunos ácidos orgánicos. La industria del petróleo figura entre los sectores químicos que más contribuyen a las emisiones de COVs provenientes de fuentes fijas. Las emisiones provienen tanto de las refinerías como de la red de distribución, incluidos los medios de transporte y las estaciones de distribución de gasolina. También son fuentes de emisiones la industria de los disolventes, las redes de gas y el almacenamiento de productos volátiles. Las emisiones globales debidas a fuentes antropogénicas se estiman en  $8,9 \cdot 10^7$  Tm/año [T. Godish, 2004].

La liberación de COVs a la atmósfera resulta perjudicial tanto para la salud humana como para el medio ambiente, debido a su contribución a la formación del smog fotoquímico y al aumento de la concentración de ozono troposférico.

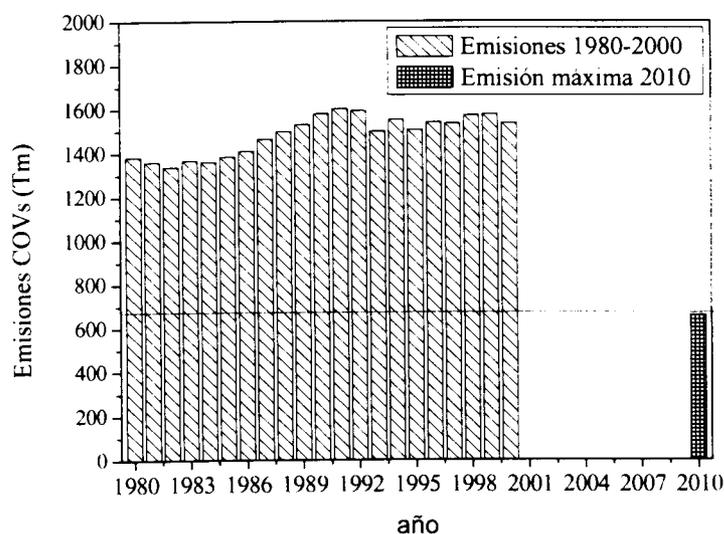
El smog fotoquímico es un fenómeno característico de ambientes urbanos que conduce a la formación, por acción de la luz solar, de ozono y otros contaminantes secundarios a partir de óxidos de nitrógeno y COVs. En cuanto a la formación de ozono troposférico, se debe a la interferencia de los COVs en el ciclo de los óxidos de nitrógeno.

Estas consecuencias, derivadas de la emisión de COVs a la atmósfera, han llevado a las autoridades de los países industrializados a establecer legislaciones cada vez más restrictivas en materia de emisiones al medio ambiente durante la última década para reducir las emisiones.

Con el fin de conseguir una situación de la calidad del aire (inmisión) en el año 2010 similar a la existente en el año 1990, la Comisión Europea aprobó la Directiva 2001/81/CE sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos el 23 de octubre de 2001. En ella se fija el límite nacional de emisión de COVs en el año 2010 en 662000 Tm.

Para cumplir con esta disposición, el 11 de septiembre de 2003 se aprueba el Programa nacional de reducción progresiva de emisiones de COVs, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. En el caso de los COVs, el cumplimiento del límite fijado para el año 2010 supone una reducción de un 57% de las emisiones respecto del año 2000.

En la *Figura 3.1* se presenta la evolución de las emisiones de COVs hasta el año 2000 junto con la reducción establecida para 2010.



**Figura 3.1** Emisiones de COVs de 1980 a 2000, y máxima emisión en 2010. [Plan nacional de reducción progresiva de emisiones de COVs, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>].

En la *Tabla 3.1* se muestran los principales hidrocarburos emitidos a la atmósfera como COVs.

**Tabla 3.1** COVs emitidos a la atmósfera en mayor cantidad [*National Research Council, 1991*].

Especie	
i-pentano	Etilbenceno
n-butano	o-xileno
n-pentano	2,3-dimetilpentano
Benceno	1,4-dietilbenceno
ciclohexano	2,2,4-trimetilpentano
Etano	1,2,4-trimetilpentano
Propano	i-butilbenceno
3-metilpentano	Propeno
Etileno	i-propilbenceno

En la actualidad, la adsorción en carbones activos es un proceso muy difundido para controlar las emisiones de bajas concentraciones de COVs y recuperar vapores con alto valor comercial, puesto que es un sistema flexible, simple, con bajos costes de operación y un elevado porcentaje de recuperación.

Los carbones activos son adsorbentes microporosos con una estructura laminar similar a la del grafito, pero con mayor distancia entre planos. Debido a su superficie apolar, es un adsorbente adecuado para la retención de COVs. Se preparan a partir de madera, carbón, cáscaras de coco y productos derivados del petróleo [*Mycock, J. y col., 1995*]. El proceso de activación tiene lugar en dos etapas. La primera de ellas es la carbonización, que consiste en calentar el material en ausencia de aire hasta una temperatura suficientemente elevada (600°C) como para eliminar las sustancias volátiles. En la segunda etapa, el carbón se activa utilizando una corriente de vapor, aire o dióxido de carbono a mayor temperatura. Estos gases atacan al carbón aumentando la porosidad, y por tanto, la superficie específica. La superficie específica del carbón activado se encuentra comprendida entre 600 y 1600 m<sup>2</sup>/g.

### 3.3 SIMULACIÓN MOLECULAR

El nexo de unión entre la mecánica cuántica y la termodinámica lo proporciona la mecánica estadística. El nombre de mecánica estadística proviene de que esta disciplina hace uso de las propiedades mecánicas de las moléculas para tratar de deducir propiedades macroscópicas de equilibrio (termodinámicas) o de transporte, como energía interna, entropía, capacidad calorífica y viscosidad, entre otras. En el primer caso, la mecánica estadística ha recibido históricamente el nombre de termodinámica estadística [*Bertrán, J. y col., 2002*].

De forma general, las propiedades mencionadas dependerán de las posiciones y momentos de las  $N$  partículas que constituyen el sistema. Así el valor instantáneo de la propiedad estudiada,  $A$ , puede escribirse como:

$$A\left(\vec{p}^N(t), \vec{r}^N(t)\right) = A\left(p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}, p_{x_2}, \dots, x_1, y_1, z_1, \dots, t\right) \quad [3.1]$$

donde<sup>1</sup>

$$\vec{p}^N(t): \text{momentos de las } N \text{ partículas que constituyen el sistema en el tiempo } t \quad ]$$

$$\vec{r}^N(t): \text{posiciones de las } N \text{ partículas que constituyen el sistema en el tiempo } t$$

La idea básica de la mecánica estadística es que si el tiempo de observación es suficientemente largo, todos los estados microscópicos o fluctuaciones compatibles con las restricciones del sistema ocurren y por tanto las propiedades observables o macroscópicas son de hecho promedios sobre todos estos estados microscópicos [Andrés, J. y col., 2000]. Para calcular valores promedio es por tanto necesario simular el comportamiento dinámico del sistema, es decir, obtener valores de la propiedad  $A$  a distintos tiempos. Integrando sobre todas las posibles configuraciones del sistema se obtendría la propiedad promedio estudiada. La dificultad radica en que para cantidades macroscópicas de moléculas (del orden del número de Avogadro) esto no es posible. Es en este punto donde los desarrollos de Boltzmann y Gibbs en mecánica estadística plantean la alternativa de reemplazar un único sistema evolucionando con el tiempo, por un gran número de réplicas del sistema que se consideran simultáneamente. De esta forma, se sustituye la media temporal por la media de un colectivo o conjunto, de acuerdo con uno de los axiomas de la mecánica estadística, que establece que la media sobre un colectivo es igual a su media temporal:

$$\langle A \rangle = \iint A\left(\vec{p}^N, \vec{r}^N\right) \cdot \rho\left(\vec{p}^N, \vec{r}^N\right) d\vec{p}^N d\vec{r}^N \quad [3.2]$$

donde

$\langle A \rangle$ : valor medio de la propiedad  $A$  sobre todas las réplicas del conjunto generado por la simulación.

$\rho\left(\vec{p}^N, \vec{r}^N\right)$ : densidad de probabilidad del conjunto.

El colectivo o conjunto se define como un conjunto de sistemas aislados con el mismo macroestado pero que presentan una gran variedad de microestados, puesto que hay muchos microestados diferentes compatibles con un macroestado dado.

<sup>1</sup> La nomenclatura utilizada se recoge en el Anexo II.



En función de las variables que se mantengan constantes en cada uno de los sistemas, se diferencian los siguientes colectivos:

- *Colectivo canónico o NVT*. Es un conjunto de réplicas de un sistema con la misma temperatura, volumen y número de moléculas.
- *Colectivo NPT*. Las variables que permanecen constantes son la presión, la temperatura y el número de moléculas.
- *Colectivo de Gibbs ( $\mu PT$ )*. Se simula la coexistencia de dos fases fluidas sin considerar la interfase entre ellas. En equilibrio, los potenciales químicos, temperaturas y presiones de las dos fases son iguales.
- *Colectivo gran canónico ( $\mu VT$ )*. Se trata de un conjunto de réplicas con un mismo volumen, temperatura y potencial químico. Son sistemas abiertos, lo que significa que el número de moléculas no permanece constante.

El tipo de colectivo se selecciona en función de las características del sistema que se desea simular y de las propiedades que se han de calcular, ya que éstas no deben pertenecer al grupo de las que definen el colectivo.

El principal objetivo de la simulación molecular es predecir propiedades termodinámicas (P, V, T), propiedades interfaciales (tensión superficial) y propiedades de transporte (viscosidad) a partir del conocimiento de las interacciones entre las moléculas.

Los dos métodos de simulación utilizados para resolver numéricamente las ecuaciones de la mecánica estadística son la Dinámica Molecular (DM) y el método de Monte Carlo (MC).

## **Dinámica Molecular (DM)**

En el método de Dinámica Molecular, introducido por Alder y Wainwright en 1959, las trayectorias y velocidades de las moléculas en cada momento se obtienen mediante la resolución de la ecuación de Newton (leyes de la mecánica clásica). De esta forma se determinan las nuevas configuraciones de las moléculas a lo largo de pequeños intervalos de tiempo sucesivos, del orden del femtosegundo ( $10^{-15}$  s). Efectuando un promedio temporal de las posiciones y velocidades se obtienen las propiedades macroscópicas. Además de las propiedades de equilibrio, la DM permite calcular propiedades de transporte (viscosidad, coeficientes de difusión, etc).

La DM es un método determinista, es decir, conocidas unas condiciones para un tiempo dado es posible predecir lo que ocurrirá en el sistema en el futuro y también lo que ocurrió en el pasado.

## Método de Monte Carlo (MC)

En el método de Monte Carlo, a diferencia de la DM, no existe relación temporal entre sucesivas configuraciones MC, esto es, no se tienen las correlaciones de un estado pasado, presente y futuro, sino que las transiciones se controlan por medio de factores probabilísticos dentro de lo que se denominan *cadena de Markov*. Una cadena de Markov, en simulación molecular, es una sucesión de configuraciones generada a partir de una serie de movimientos de las moléculas del sistema, que dependen del tipo de colectivo en que se esté trabajando. En este proceso, la probabilidad de que exista una configuración depende únicamente de la configuración precedente. En el método de MC la generación de cada configuración se denomina *paso de Monte Carlo*. Realizando un promedio sobre la secuencia de configuraciones aceptadas, se obtienen las propiedades de equilibrio del sistema. A consecuencia de la eliminación de la variable tiempo, una simulación MC no permite calcular propiedades de transporte. Sin embargo, generalmente es más adecuado para el cálculo de propiedades de equilibrio, por lo que es el método que se suele utilizar en la simulación del equilibrio de adsorción.

De forma resumida, el método de Monte Carlo aplicado a la simulación molecular genera configuraciones del sistema aleatoriamente y utiliza un conjunto de criterios energéticos basados en el factor de Boltzmann para decidir si se acepta o no se acepta una nueva configuración. Para cada configuración aceptada se calculan los valores de las propiedades investigadas y, al final del cálculo, el promedio de estas propiedades, teniendo en cuenta el número de configuraciones muestreadas, proporciona las propiedades macroscópicas.

El cálculo de la propiedad macroscópica  $\langle A \rangle$  a partir de los resultados obtenidos para esta propiedad en cada configuración (Ec. 3.2) requiere la integración sobre el momento  $A(\mathbf{p}^N)$  y sobre la posición  $A(\mathbf{r}^N)$ . La integración sobre la posición debe realizarse mediante un método numérico, es decir, evaluando  $A(\mathbf{r}^N)$  en un gran número de configuraciones  $\mathbf{r}^N$  seleccionadas al azar; esto se denomina *muestreo configuracional*. Sin embargo, con este procedimiento la mayor parte del tiempo de computación se invertiría en la evaluación de  $A$  en configuraciones cuyo factor de Boltzmann (Ec. 3.3) es despreciable (son configuraciones poco probables, de elevada energía).

$$\exp[-\beta \cdot U(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] \quad \text{factor de Boltzmann} \quad [3.3]$$

donde

$U(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ : energía total del sistema en función de las coordenadas y del momento lineal de las partículas que lo constituyen.

$\beta = 1/k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.



Estas configuraciones tendrán poca relevancia en la contribución al cálculo de la propiedad estudiada. Lo ideal sería localizar principalmente el muestreo configuracional en zonas donde el factor de Boltzmann sea relevante y apenas en aquellas en las que no lo sea. Entre los algoritmos que se utilizan para llevar a cabo el muestreo sólo en estados cuyo factor de Boltzmann sea relevante destaca el Algoritmo de Metropolis.

## Algoritmo de Metropolis

Este algoritmo, [*Metropolis, N. y col., 1953*], aplicado a la simulación molecular, se basa en la sustitución del muestreo uniforme del espacio configuracional por otro en el cual la probabilidad de las configuraciones responde a una distribución de Boltzmann, empleada para discriminar la aceptación de las nuevas configuraciones generadas.

En equilibrio, el número medio de movimientos aceptados de un estado  $i$  a otro estado cualquiera  $j$  debe ser igual al número de movimientos contrarios. Esto, junto con la necesidad de que el sistema converja a una distribución de probabilidad proporcional al factor de Boltzmann, lleva a la siguiente expresión:

$$N(i) \cdot \pi_{ij} = N(j) \cdot \pi_{ji} \quad [3.4]$$

donde

$N(i)$ : probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración  $i$ .

$N(j)$ : probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración  $j$ .

$\pi_{ij}$ : probabilidad de que se produzca la transición de la configuración  $i$  a la configuración  $j$ .

$\pi_{ji}$ : probabilidad de que se produzca la transición de la configuración  $j$  a la configuración  $i$ .

Un paso de Monte Carlo consta de dos etapas:

- En primer lugar se elige un movimiento al azar de un estado  $i$  a un estado  $j$  sobre una molécula seleccionada aleatoriamente.
- A continuación se decide si se acepta o no el intento de movimiento. La probabilidad de que se acepte la transición de  $i$  a  $j$ ,  $\text{acc}(i \rightarrow j)$ , suele expresarse en función del factor de Boltzmann. Para un movimiento de traslación, la probabilidad de aceptación es:

$$\frac{\text{acc}(i \rightarrow j)}{\text{acc}(j \rightarrow i)} = \frac{N(j)}{N(i)} = \exp\{-\beta[U(j) - U(i)]\} \quad [3.5]$$

donde  $U(i)$ ,  $U(j)$ : energía de la configuración  $i$  y  $j$ , respectivamente.

$\exp\{-\beta[U(j) - U(i)]\}$ : factor de Boltzmann

En el algoritmo de Metropolis, la probabilidad de la transición a un nuevo estado se define de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{acc}(i \rightarrow j) &= 1 && \text{si } N(j) \geq N(i) \\ \text{acc}(i \rightarrow j) &= \frac{N(j)}{N(i)} = \exp(-\beta\Delta U) && \text{si } N(j) < N(i) \end{aligned} \quad [3.6]$$

De esta forma, la diferencia de energía respecto de la configuración anterior determina la probabilidad de aceptar el movimiento que lleva a la nueva configuración. Si la nueva configuración tiene menor energía que la de partida, se acepta. Si la energía de la nueva configuración es mayor que la de la configuración anterior, la probabilidad de aceptación depende del factor de Boltzmann. Este proceso permite movimientos hacia estados de mayor energía; aunque la probabilidad de aceptar la nueva configuración será menor cuanto mayor sea su energía.

### 3.4 SIMULACIÓN MOLECULAR DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

El equilibrio de adsorción viene determinado por la igualdad de temperaturas y potenciales químicos del adsorbato en las fases fluida y adsorbida. En la simulación del equilibrio de adsorción se utiliza generalmente el método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico (GCMC), en el que se mantiene temperatura, volumen y potencial químico constantes. La simulación molecular en un colectivo gran canónico implica la generación de una cadena de Markov mediante los siguientes tipos de movimientos:

- *Desplazamiento*: Traslación de una molécula existente en la celdilla de simulación.
- *Creación*: Inserción de una nueva molécula en la celdilla de simulación.
- *Destrucción*: Eliminación de una molécula de la celdilla de simulación.

En la *Figura 3.2* se muestran los movimientos en un GCMC para moléculas esféricas. La simulación de moléculas lineales requiere un movimiento adicional: el cambio de orientación de las moléculas o movimiento de rotación.

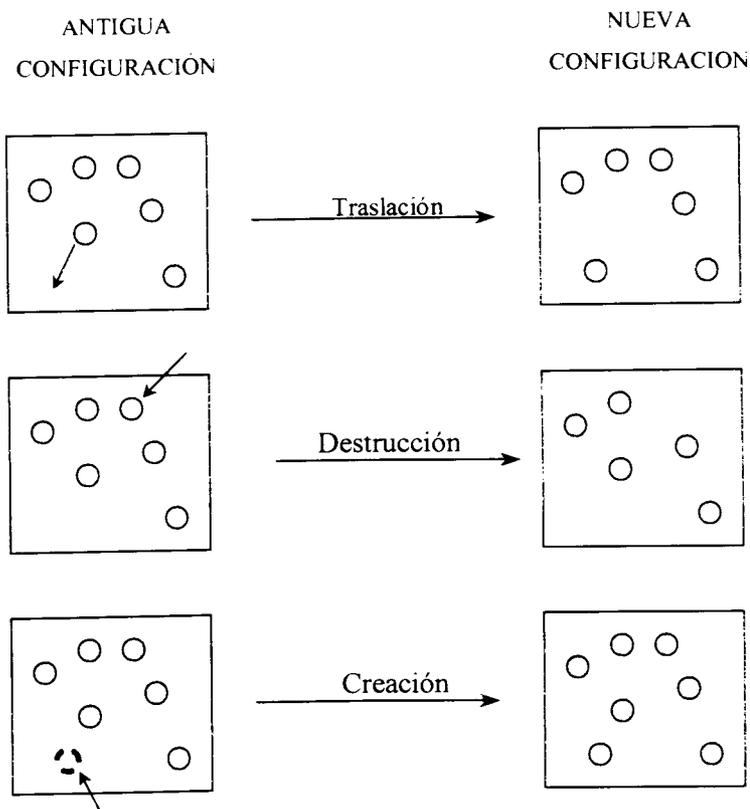


Figura 3.2 Tipos de movimientos posibles para un GCMC con moléculas esféricas.

### 3.4.1 Potenciales intermoleculares

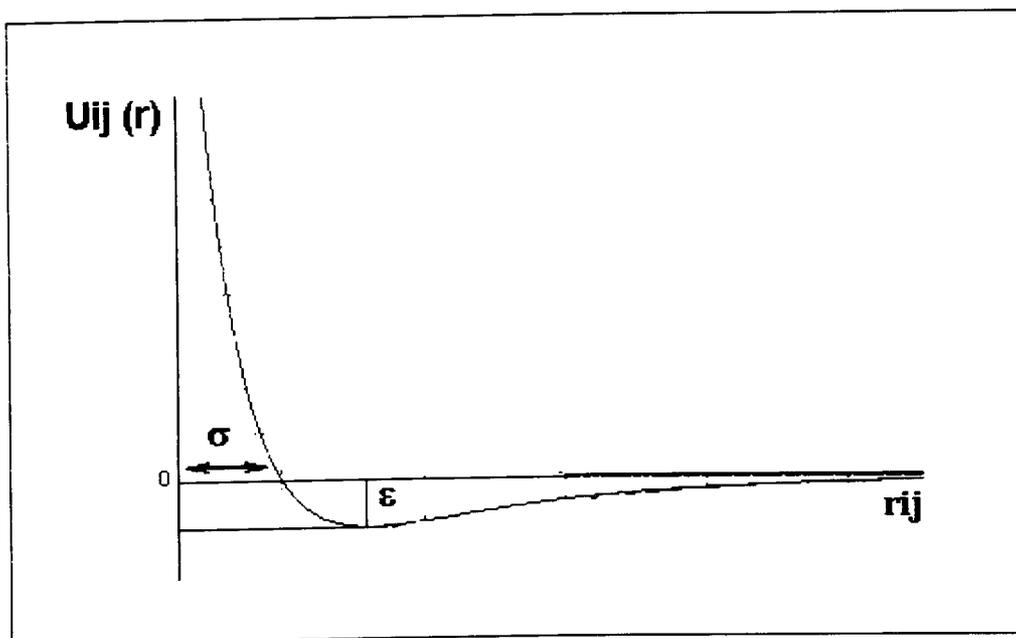
Para realizar un estudio mediante simulación molecular es preciso conocer con exactitud las interacciones entre las moléculas del sistema. La energía global se obtiene a partir de la energía de interacción entre las moléculas que se encuentran dentro del poro, y la energía de interacción entre estas moléculas y el sólido adsorbente.

- **Energía de interacción fluido-fluido**

La expresión más aceptada para modelizar las interacciones atractivas y repulsivas entre moléculas apolares que no se alejen mucho de la forma esférica es el potencial de Lennard-Jones. Este potencial es la suma de un término repulsivo,  $1/r^{12}$ , que modeliza la repulsión entre partículas cuando están muy próximas, y un término atractivo,  $1/r^6$ , que representa las atracciones debidas a las fuerzas de Van der Waals.

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad [3.7]$$

donde  $\epsilon_{ij}$  es la profundidad del pozo de potencial y  $\sigma_{ij}$  es la distancia intermolecular a la cual la energía de interacción es cero, como se muestra en la *Figura 3.3*.



**Figura 3.3. Potencial de Lennard-Jones.**

El potencial de Lennard-Jones se define para compuestos puros ( $i = j$ ). Para obtener los parámetros de interacción entre moléculas de diferente naturaleza se utilizan las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot:

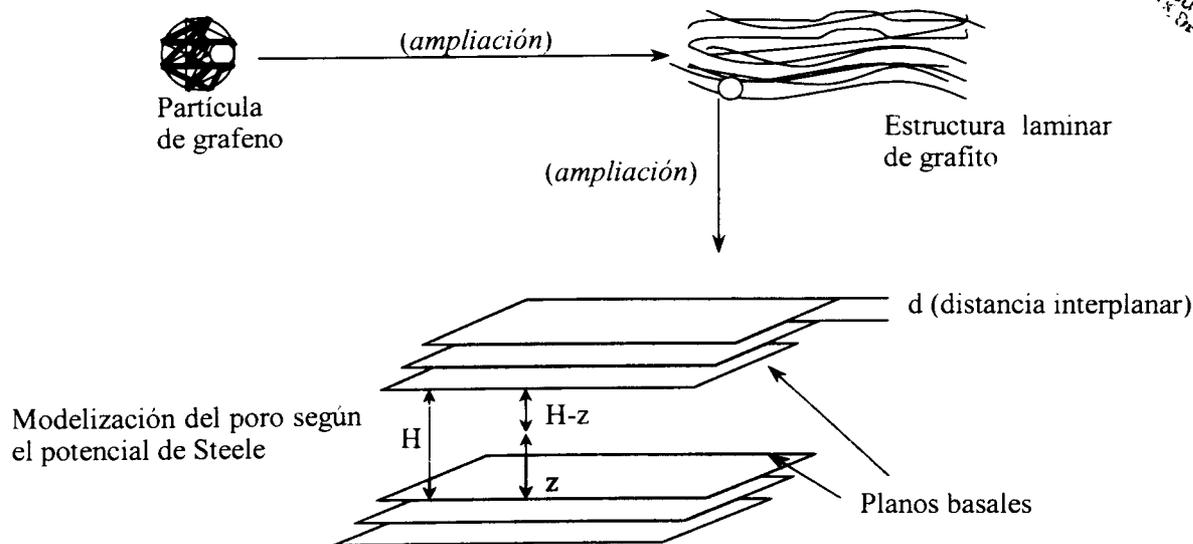
$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad [3.8]$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad [3.9]$$

Según estas reglas,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , y  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ .

### • Energía de interacción fluido-sólido

Para evaluar esta energía es necesario realizar una modelización del adsorbente. La estructura porosa del carbón activo se puede estudiar ampliando el tamaño de una partícula de grafeno, que está formado por una estructura laminar de grafito (*Figura 3.4*). Esta estructura laminar constituye los poros del material. En la modelización del poro según el potencial de Steele [*Steele, W.A y Halsey, G., 1954*] se considera un poro formado por la cavidad entre dos pilas compuestas por tres planos de grafito; por tanto, esta modelización es adecuada para un poro de carbón activo. Este tipo de poros se denomina *poro de rendija*.



**Figura 3.4** Modelización de una partícula de carbón activo y representación de un poro de carbón.

La expresión del potencial de Steele para el cálculo de la energía de interacción de las moléculas de adsorbato con el sólido es la siguiente:

$$U_{FS}(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{FS}\sigma_{FS}^2 \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{FS}}{z} \right)^{10} - \sum_{i=0}^2 \left( \frac{\sigma_{FS}}{z+i \cdot d} \right)^4 \right] \quad [3.10]$$

donde

$d$  : distancia interplanar del grafito,  $d = 0,334$  nm.

$\rho_s$  : densidad de átomos de carbono en un plano de grafito,  $38,2$  átomos/nm<sup>2</sup>.

$z$  : distancia vertical entre una molécula de fluido y una de las paredes del sólido

$\sigma_{FS}, \varepsilon_{FS}$  : parámetros de interacción cruzada fluido-sólido calculados mediante las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot (Ec. 3.8 y 3.9).

La ecuación 3.10 describe la interacción de las moléculas de adsorbato con una de las paredes del poro. El potencial total para una molécula de adsorbato en el interior de un poro de anchura  $H$  es la suma de las interacciones con ambas paredes:

$$U_{FS}(z) = U_{FS}(z) + U_{FS}(H - z) \quad [3.11]$$

donde  $H$  es la distancia entre los planos de grafito (distancia de centro a centro entre los átomos de carbono). La representación del potencial de Steele para diferentes anchos de poro para la interacción etano-carbón se muestra en la Figura 3.5.

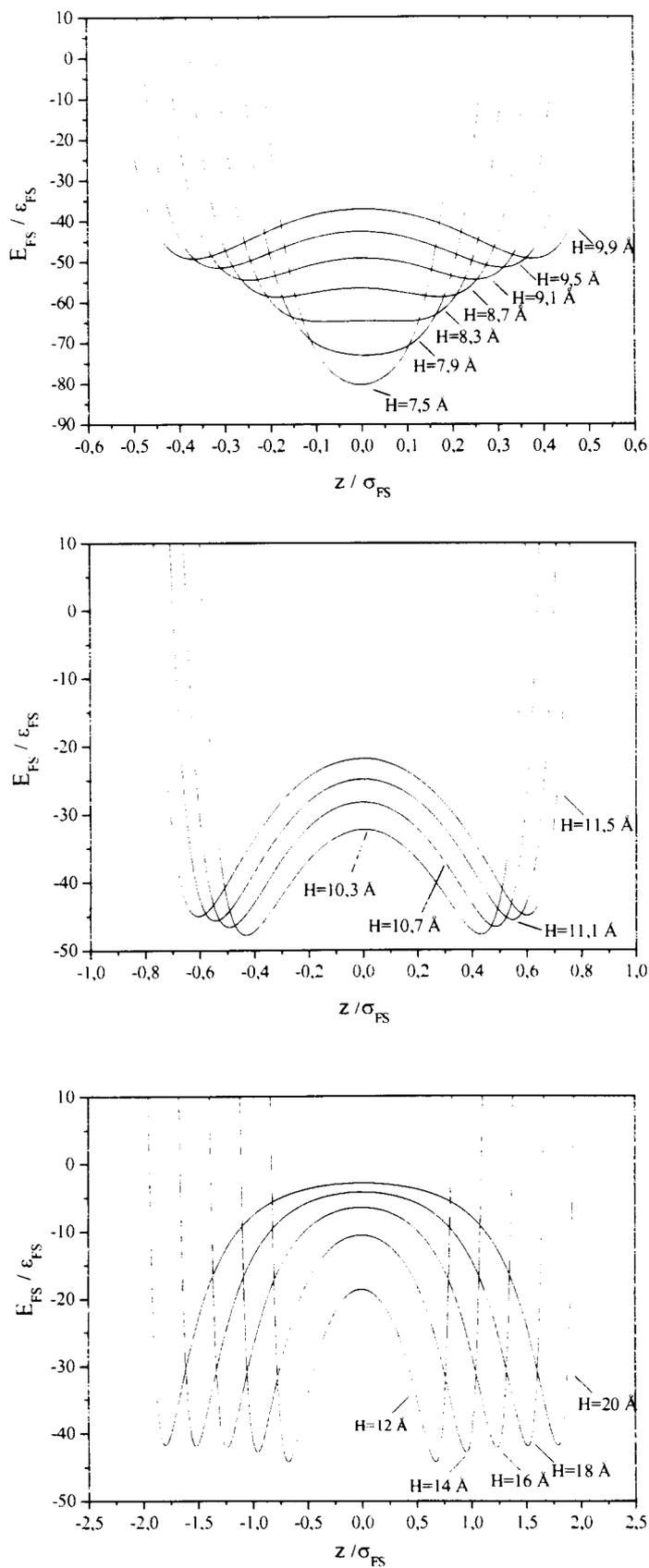


Figura 3.5. Potencial de Steele para etano.



### 3.4.2 Solapamiento

Como se aprecia en la *Figura 3.3*, cuando dos moléculas se encuentran a una distancia inferior a  $\sigma_{FF}$ , la energía de interacción fluido-fluido es mayor cuanto más próximas estén las moléculas. De la misma manera, la energía de interacción fluido-sólido de una molécula situada en una posición muy cercana a la pared del poro es elevada (*Figura 3.5*). Si en un paso de Monte Carlo la molécula seleccionada para realizar el movimiento queda próxima a otra molécula o a la pared del sólido, la energía de la nueva configuración será muy superior a la de la configuración de partida, por lo que la probabilidad de que se acepte el movimiento al aplicar el algoritmo de Metropolis es pequeña. Con el fin de ahorrar tiempo de cálculo, se establece una distancia mínima para las interacciones fluido-fluido y fluido-sólido, de forma que, si la molécula seleccionada para realizar un movimiento de Monte Carlo, al situarse en su nueva posición, se encuentra a una distancia de otra molécula de adsorbato o del sólido inferior a la distancia mínima, se rechaza el movimiento sin calcular la energía de interacción. Esta situación se denomina “solapamiento”.

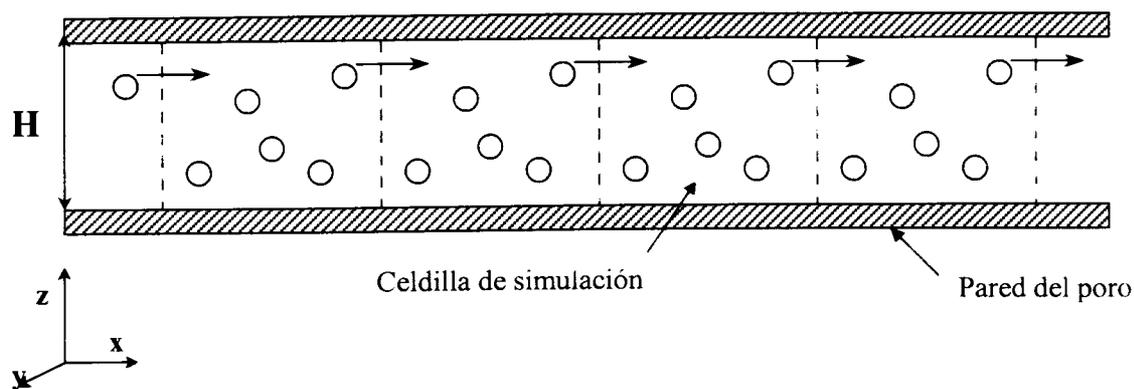
### 3.4.3 Truncamiento del potencial y convención de imagen mínima

El cálculo que consume más tiempo en una simulación es la evaluación de las interacciones intermoleculares. Para muchos modelos de potenciales de interacción no está justificado este esfuerzo computacional ya que la interacción es muy pequeña o nula a partir de ciertas distancias de separación entre moléculas. La forma más habitual de ahorrar tiempo de cálculo es aplicar distancias de corte para las interacciones intermoleculares y la *convención de imagen mínima*. Cuando se aplican distancias de corte, las interacciones entre moléculas separadas más de esta distancia se consideran despreciables. La convención de imagen mínima consiste en hacer que cada molécula sólo interactúe como mucho, con una imagen de cada una de las moléculas que constituyen el sistema. La energía de interacción se calcula con la molécula más próxima. Para ello la distancia de corte debe ser menor que la mitad de la longitud de la celdilla de simulación.

Si el potencial intermolecular no es cero para distancias mayores que la distancia de corte, el hecho de considerarlo despreciable introduce un error sistemático en el cálculo de la energía de interacción. Para minimizar este error se aplican las correcciones de largo alcance [Allen, M.P. y Tildesley, D.J., 1989; Frenkel, D y Smit, B., 2002].

### 3.4.4 Límites del sistema simulado

El tratamiento correcto de los límites del sistema simulado es fundamental para que los métodos de simulación puedan estimar propiedades macroscópicas con un número relativamente pequeño de partículas. Si se utiliza una única celdilla de simulación, la energía de interacción de las moléculas que se encontraran próximas a sus fronteras sería diferente a la del resto de moléculas, ya que estarían rodeadas de un menor número de moléculas. Por ello es preciso eliminar los efectos de contorno. La forma en que esto se consigue es estableciendo *condiciones periódicas de contorno* [Allen, M.P. y Tildesley, D.J., 1989]. Consisten en replicar la celdilla que contiene las  $N$  moléculas implicadas en la simulación en todas las direcciones. Cuando una molécula en un movimiento dado abandona la celda central, es inmediatamente reemplazada por otra molécula imagen que entra por la cara opuesta de la celdilla. En la simulación de la adsorción en poros de rendija se desea estudiar la interacción de las moléculas con la superficie de las paredes del poro, cuyo ancho es igual al de la celdilla de simulación, por lo que no se aplican las condiciones periódicas de contorno en la dirección  $z$ . En la *Figura 3.6* se representan las condiciones periódicas de contorno en la simulación de la adsorción en un poro de rendija:



**Figura 3.6.** Condiciones periódicas de contorno en un poro de rendija.

### 3.4.5 Configuración inicial

Generalmente la configuración inicial se establece de forma que las moléculas se distribuyan por toda la celdilla de simulación, ya que si inicialmente estuviesen muy próximas, se invertiría un gran número de pasos de Monte Carlo en separarlas, y se trataría de configuraciones muy poco probables que tendrían muy poco peso en el promedio de las propiedades estudiadas. En este caso la configuración inicial es una configuración cúbica centrada en las caras.



### 3.4.6 Comparación de datos de simulación con datos experimentales

Antes de utilizar un programa de simulación es recomendable proceder a su validación, comparando los resultados proporcionados por él con resultados conocidos.

En el caso de la adsorción, para comparar los datos obtenidos por simulación molecular con datos experimentales de adsorción en un material poroso, es preciso conocer su distribución de tamaño de poro para saber en qué rango de tamaños de poro se han de llevar a cabo las simulaciones. Una vez obtenidas las isotermas a cada tamaño de poro, se da a cada una de ellas un peso según la proporción de poros de ese tamaño que presente el material, conocida a través de su distribución de tamaño de poro. De esta forma se obtiene una isoterma que puede compararse con la isoterma experimental, ya que representa una media sobre todos los valores de tamaños de poro que existen en el material. Este cálculo se realiza mediante la ecuación integral de adsorción:

$$n(P) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} n(P, H) \cdot f(H) dH \quad [3.12]$$

donde

$n(P, H)$ : isotermas obtenidas por simulación a cada tamaño de poro  $H$ .

$H_{\min}$ ,  $H_{\max}$ : rango de tamaños de poro del sólido adsorbente.

$f(H)$ : distribución de tamaño de poro del sólido adsorbente.

$n(P)$ : isoterma que representa la media de las isotermas obtenidas para todos los valores de tamaños de poro del material. Esta es la isoterma que se compara con la isoterma experimental.

Para poder realizar una comparación directa de los datos obtenidos mediante simulación con datos experimentales, eliminando el efecto de la distribución de tamaño de poro, es preferible estudiar el equilibrio de adsorción sobre un material no poroso. En ese caso la isoterma obtenida por simulación,  $n(P)$ , coincide con  $n(H, P)$ , por lo que puede compararse directamente con la isoterma experimental.

### 3.4.7 Adsorción de COVs en carbón

En este trabajo fin de carrera se plantea el estudio mediante simulación molecular del equilibrio de adsorción de moléculas lineales en carbón. Para ello se ha desarrollado una herramienta de cálculo basada en el método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico (GCMC).

Este colectivo es el más adecuado para el estudio de la adsorción, ya que la variación en el número de moléculas permite determinar la cantidad de adsorbato en el interior del poro cuando se alcanza

el equilibrio. A partir del potencial químico se calcula la presión de la fase fluida en equilibrio con la fase adsorbida. En este caso la presión se calcula mediante la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

Se ha estudiado el equilibrio de adsorción de los sistemas etano + carbón activo y etileno + negro de humo. Ambas moléculas lineales, etano y etileno, son COVs (*Tabla 3.1*), por lo que su adsorción en carbón activo es una de las técnicas más utilizadas para el control de sus emisiones y su recuperación y aprovechamiento.



## **4. Método de cálculo**

---

## 4. MÉTODO DE CÁLCULO

El objetivo de este trabajo fin de carrera es el estudio mediante simulación del equilibrio de adsorción de moléculas lineales en carbón activo, lo cual requiere el desarrollo de un algoritmo basado en el método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico (GCMC) para el equilibrio de adsorción de moléculas lineales.

Para ello se ha partido de un programa de cálculo ya existente para la simulación de moléculas esféricas [Morales-Cas, A.M., tesis en realización; Esgueva, P.P., 2003 y Martín, J., 2004]. En este algoritmo, los movimientos utilizados para generar la cadena de Markov son traslación, creación y destrucción de moléculas. Estos movimientos se llevan a cabo de forma que se cumple el principio de reversibilidad microscópica, según el cual los intentos de realizar un movimiento y su contrario deben ser equiprobables [Frenkel, D. y Smit, B., 2002, Cap. 5, Pág 131]. Se obtienen como resultados los perfiles de densidad y funciones de distribución de energía del adsorbato en el interior del poro, además de los datos del equilibrio de adsorción a partir de los cuales se obtienen las isotermas de adsorción. Las principales subrutinas de las que consta este algoritmo son las siguientes:

- Subrutina *TRASLADAR*: desplazamiento de una molécula seleccionada al azar.
- Subrutina *CREAR*: creación de una molécula en una posición seleccionada aleatoriamente.
- Subrutina *DESTRUIR*: eliminación de una molécula seleccionada al azar.
- Subrutina *ENERGÍA*: cálculo de la energía de interacción fluido-fluido y fluido-sólido.
- Subrutina *FDISTZ*: cálculo del perfil de densidad.

Para calcular el perfil de densidad, se divide la celdilla de simulación en cien rodajas en la dirección  $z$  y se crea una matriz cuyas filas representan estas rodajas. En cada configuración utilizada en el muestreo, se acumula el número de moléculas situadas en cada rodaja. Dividiéndolo entre el volumen de la rodaja, se obtiene, al final de la simulación, la densidad en cada rodaja.

Las principales modificaciones para adaptar este programa de cálculo a la simulación de moléculas lineales son las siguientes:

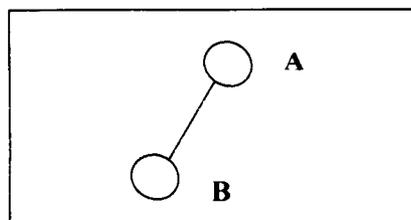


- Modelización de la molécula de adsorbato como una molécula de dos centros, separados entre sí una distancia fija correspondiente a la distancia de enlace.
- Descripción del movimiento de rotación de la molécula.
- Adaptación de los movimientos de traslación, creación y destrucción a la simulación de moléculas de geometría lineal.
- Cálculo de dos perfiles de densidad: el perfil de densidad de centros de masas y el perfil de densidad de los sitios de interacción que constituyen la molécula (en el caso del etano, es el perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$ ).
- Cálculo del perfil de ángulos, que permitirá conocer la orientación preferente de las moléculas en función de la zona del poro en la que se encuentren.
- Duplicación en el cálculo de la energía para tener en cuenta la interacción de cada uno de los dos centros que constituyen la molécula con el resto de moléculas y con el sólido.
- Adaptación de las condiciones periódicas de contorno a la simulación de moléculas lineales.

El código fuente correspondiente al movimiento de rotación, así como el relativo al cálculo de los perfiles de densidad y de ángulos se adjunta en el Anexo I.

## 4.1 MOLÉCULAS DE DOS CENTROS

La molécula de adsorbato se ha modelizado como una molécula de dos centros, de forma que está constituida por dos sitios de interacción idénticos separados entre sí una distancia fija que es la distancia de enlace de la molécula. En el caso del etano [Cracknell, R., Nicholson, D., 1994], los dos sitios de interacción son los dos grupos  $\text{CH}_3$ , situados a la distancia de enlace C-C de la molécula (1,54 Å). Cada sitio de interacción está caracterizado por dos parámetros: el diámetro de colisión,  $\sigma_{\text{FF}}$ , que es la distancia a la que la energía de interacción fluido-fluido se hace cero, y la profundidad del pozo de potencial,  $\epsilon_{\text{FF}}$ . Al ser las dos unidades que componen el etano idénticas, la molécula queda caracterizada por un valor del diámetro de colisión, un valor de la profundidad del pozo de potencial, y la distancia entre los dos sitios de interacción. La energía de interacción fluido-fluido está descrita por el potencial de Lennard-Jones, y la interacción fluido-sólido por el potencial de Steele. En el Método de Cálculo, los dos sitios de interacción que forman cada molécula se denominarán, por simplificar, unidad A y unidad B.



**Figura 4.1** Representación esquemática de una molécula lineal.

En la *Tabla 4.1* se recogen los valores de los parámetros de Lennard-Jones para etano y carbono utilizados en este trabajo. Las letras FF hacen referencia al etano (interacción fluido-fluido), las letras SS se refieren al carbón y FS se refiere a los parámetros de interacción cruzada fluido sólido, calculados mediante las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot (*Ec. 3.8 y 3.9*).

**Tabla 4.1** Parámetros Lennard-Jones para etano y carbono [Martin, M., Siepmann, J., 1998].

	FF	SS	FS
$\sigma / \text{m}$	$3,75 \cdot 10^{-10}$	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$3,58 \cdot 10^{-10}$
$\epsilon / \text{J} \cdot \text{moléc}^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-21}$	$3,87 \cdot 10^{-22}$	$7,24 \cdot 10^{-22}$

## 4.2 ROTACIÓN (subrutina *ROTAR*)

En el programa de cálculo para la simulación de moléculas esféricas se incluyen los tres tipos de movimientos utilizados en la simulación mediante el método de Monte Carlo del equilibrio de adsorción en un colectivo gran canónico aplicando el algoritmo de Metropolis [Metropolis, N. y col., 1953]. Para la simulación de moléculas lineales, existe un movimiento adicional, el cambio en la orientación de la molécula, que consiste en la rotación de una molécula elegida al azar.

Al incorporar este movimiento al esquema de muestreo se puede hacer que rotación y traslación sean movimientos simultáneos o llevarlos a cabo de forma independiente. En este trabajo se ha elegido la segunda opción, teniendo en cuenta que la selección del tipo de movimiento debe ser probabilística, ya que, si los intentos de movimiento se llevan a cabo en un orden fijo, la secuencia inversa es imposible y no se cumple el principio de reversibilidad microscópica [Frenkel, D. y Smit, B., 2002]

El movimiento de rotación se ha programado de la siguiente forma:

- Se calcula la energía de interacción fluido-fluido y fluido-sólido, en la configuración actual, de la molécula seleccionada aleatoriamente para el intento de rotación.
- Se obtiene el vector de orientación de la molécula en la configuración actual:

$$\vec{u} = \vec{r}_B - \vec{c}_M \quad [4.1]$$

donde

$\vec{u}$  : vector de orientación de la molécula en la configuración actual.

$\vec{r}_B$  : vector de posición de la unidad B de la molécula en la configuración actual.

$\vec{c}_M$  : vector de posición del centro de masas de la molécula en la configuración actual.

- Se genera el nuevo vector de orientación. Para ello, se genera un vector unitario con orientación aleatoria,  $\vec{v}_n$ , cuyas coordenadas se multiplican por un parámetro que limita el ángulo que puede rotar la molécula. El vector resultante se suma al antiguo vector de orientación, obteniendo así el nuevo vector de orientación:

$$\vec{u}_{\text{nuevo}} = \vec{u} + R_{\text{max}} \cdot \vec{v}_n \quad [4.2]$$

donde

$\vec{u}_{\text{nuevo}}$  : nuevo vector de orientación de la molécula.

$\vec{v}_n$  : vector unitario con orientación aleatoria.

$R_{\text{max}}$  : parámetro que limita el ángulo que puede rotar la molécula

- Se normaliza el nuevo vector de orientación, se escala a la distancia de enlace y se coloca en uno de sus extremos una de las dos unidades de la molécula (en este caso se va a suponer que es la unidad B).

$$\vec{r}_{B \text{ nuevo}} = \vec{c}_M + \frac{\vec{u}_{\text{nuevo}}}{|\vec{u}_{\text{nuevo}}|} \cdot \frac{d}{2} \quad [4.3]$$

donde

$\vec{r}_{B \text{ nuevo}}$  : nuevo vector de posición de la unidad B.

$d$  : distancia de enlace.

- Una vez aplicadas las condiciones periódicas de contorno, se averigua si la unidad B, en su nueva posición, solapa con el sólido o con alguna molécula de fluido.
- Si se produce algún solapamiento, se rechaza el movimiento. En caso contrario, se sitúa la otra unidad de la molécula (en este caso la A) en el otro extremo del nuevo vector de orientación.

$$\vec{r}_{A \text{ nuevo}} = \vec{c}_M - \frac{\vec{u}_{\text{nuevo}}}{|\vec{u}_{\text{nuevo}}|} \cdot \frac{d}{2} \quad [4.4]$$

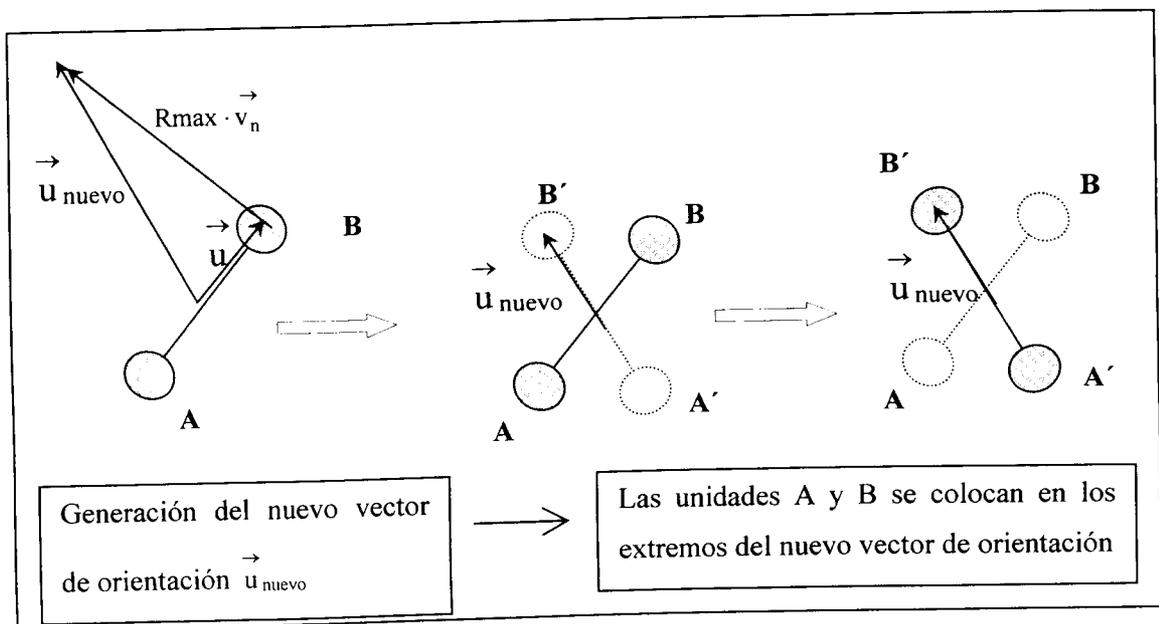
donde

$\vec{r}_{A \text{ nuevo}}$  : nuevo vector de posición de la unidad A.

- Se calcula el cambio energético implicado en el movimiento de rotación, y se decide, aplicando el algoritmo de Metropolis, si se acepta o no el movimiento.

De esta forma se consigue un movimiento de rotación pura, es decir, el centro de masas no se desplaza y los movimientos de rotación y traslación son independientes. Esto no reproduce la trayectoria real de una molécula, sin embargo, dado que en el método de Monte Carlo la secuencia de movimientos no está relacionada con el tiempo, es posible utilizar movimientos “no reales” para realizar el muestreo.

En la *Figura 4.2* se muestra una representación esquemática del movimiento de rotación.



**Figura 4.2** Esquema del movimiento de rotación

El código fuente correspondiente a la subrutina *ROTAR* se incluye en el Anexo I.

### 4.3 ORIENTACIÓN DE LAS MOLÉCULAS

Uno de los objetivos de este trabajo es la descripción microscópica de las moléculas lineales en el interior del poro, que depende de su orientación en cada zona del poro.

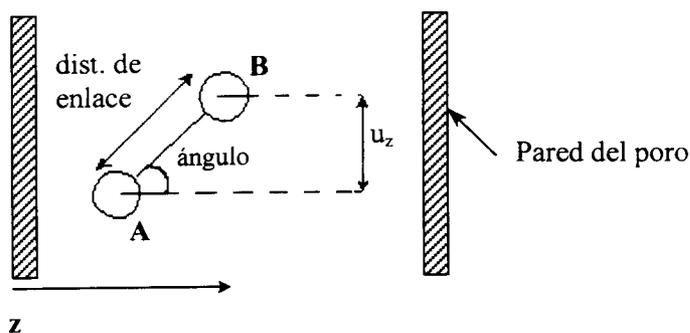
Para conocer la orientación de las moléculas se han desarrollado los siguientes cálculos:

- Cálculo de perfil de ángulos.
- Obtención de los perfiles de densidad, diferenciando entre perfil de densidad de centros de masas y perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$  [Siperstein, F.R. y Bladé, M., 2004].

El perfil de ángulos representa el ángulo promedio formado por el eje de las moléculas y la dirección normal a la pared del poro. En la *Figura 4.3* se muestra un esquema para facilitar la comprensión del procedimiento por el que se calcula el ángulo promedio, que se detalla a continuación.

Se divide la celdilla de simulación en rodajas de la misma forma que se indicó para el cálculo del perfil de densidad. En cada configuración utilizada en el muestreo, se acumula la componente  $z$  ( $u_z$ ) del vector de orientación de las moléculas cuyo centro de masas está en cada rodaja. Al final de la simulación, se calcula la componente  $z$  promedio del vector de orientación de las moléculas situadas en cada rodaja, teniendo en cuenta el número de moléculas y el número de configuraciones en las que se ha realizado el muestreo. A partir de la distancia de enlace, se obtiene el ángulo promedio formado por el eje de las moléculas y la dirección normal a la pared del poro.

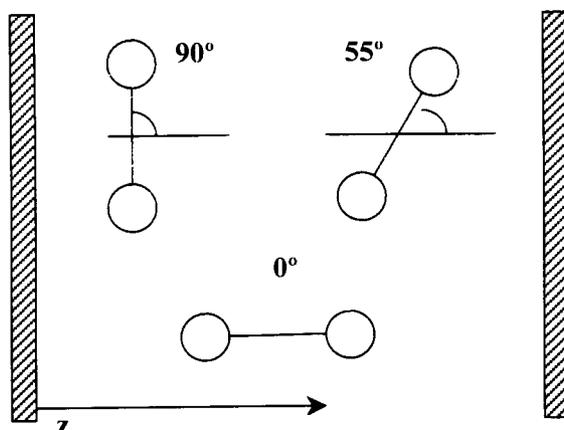
$$\text{ángulo promedio} = \arcsen \left[ \frac{(u_z)_{\text{promedio}}}{\text{dist. de enlace}} \right] \quad [4.5]$$



**Figura 4.3** Esquema del cálculo del ángulo promedio.



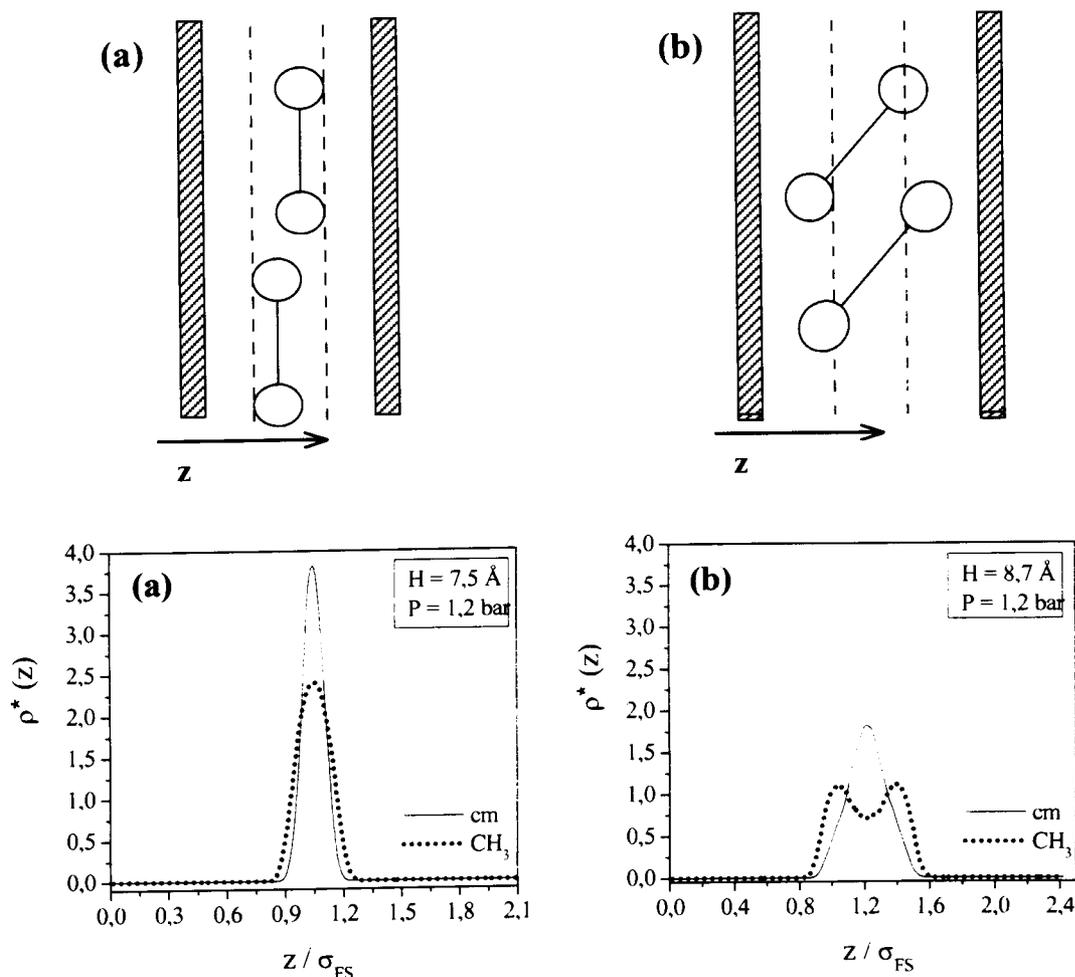
En la *Figura 4.4* se muestra una representación esquemática de las moléculas en el interior del poro para facilitar la comprensión del significado del ángulo promedio. Un ángulo promedio de  $90^\circ$  indica que las moléculas se orientan preferentemente de forma paralela a las paredes del poro. Un ángulo de  $0^\circ$  indica que las moléculas se sitúan perpendiculares a la pared del poro. Si el ángulo promedio está en torno a  $55^\circ$ , las moléculas presentan una orientación aleatoria.



**Figura 4.4** Posibles orientaciones de las moléculas en el interior del poro y ángulo correspondiente a cada una.

Para complementar la información proporcionada por el perfil de ángulos, se han obtenido dos tipos de perfiles de densidad: el perfil de densidad de centros de masas y el perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$ . Para calcularlos, se divide la celdilla de simulación en rodajas de la forma que se indicó anteriormente. La densidad en cada rodaja es el número de moléculas que haya en su interior dividido entre el volumen de la rodaja. Como se quiere diferenciar entre densidad de centros de masas y de grupos  $\text{CH}_3$ , se realizan dos promedios: el promedio de moléculas cuyo centro de masas se encuentra en cada rodaja y el promedio de grupos  $\text{CH}_3$  situados en cada rodaja. A partir de estos promedios y del volumen de las rodajas, se obtienen los dos perfiles de densidad.

Mediante la comparación del perfil de densidad de centros de masas y el perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$  se puede conocer la orientación predominante de las moléculas en el interior del poro. En la *Figura 4.5.a*, se puede ver que la coincidencia de los perfiles indica que la mayoría de las moléculas tienen su centro de masas y sus grupos  $\text{CH}_3$  en la misma rodaja, por tanto, se disponen paralelamente a las paredes del poro. Si los perfiles no coinciden (*Figura 4.5.b*), significa que la orientación paralela no es la predominante, sino que las moléculas forman un ángulo menor de  $90^\circ$  con las paredes del poro.



**Figura 4.5** Comparación del perfil de densidad de centros de masas y el perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$ .

- (a) Los perfiles coinciden: orientación paralela.  
 (b) Los perfiles no coinciden: orientación no paralela.

El código fuente correspondiente al cálculo del perfil de ángulos y de los perfiles de densidad de centros de masas y de grupos  $\text{CH}_3$  se adjunta en el Anexo I.

#### 4.4 ENERGÍA DE INTERACCIÓN (subrutina *ENERGÍA*)

Para calcular la energía de interacción de una molécula de adsorbato, hay que tener en cuenta su interacción con el sólido y con el fluido. En la simulación de la adsorción de moléculas esféricas, cada molécula se trata como una entidad individual que interacciona con el resto de moléculas y con el sólido. Sin embargo, en el caso de moléculas lineales, cada molécula está formada por dos unidades, por lo que su energía de interacción vendrá dada por la suma de la energía de interacción de cada una de ellas:

$$U = U_{FF} + U_{FS} = (U_{FF,A} + U_{FF,B}) + (U_{FS,A} + U_{FS,B}) \quad [4.6]$$

donde

$U$ : energía de interacción de una molécula.

$U_{FF}$ ;  $U_{FF,A}$ ;  $U_{FF,B}$ : energía de interacción fluido-fluido de la molécula, de la unidad A y de la unidad B, respectivamente.

$U_{FS}$ ,  $U_{FS,A}$ ,  $U_{FS,B}$ : energía de interacción fluido-sólido de la molécula, de la unidad A y de la unidad B, respectivamente.

En el cálculo de la energía de interacción fluido-fluido, hay que tener en cuenta la interacción de cada unidad de la molécula con cada una de las dos unidades del resto de moléculas. De esta forma, el potencial de Lennard-Jones no se aplica a pares de moléculas, sino a pares de grupos  $CH_3$  de diferentes moléculas:

$$U_{i_A,j} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ 4 \cdot \epsilon_{FF} \left[ \left( \frac{\sigma_{FF}}{r_{i_A,j_A}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{FF}}{r_{i_A,j_A}} \right)^6 \right] + 4 \cdot \epsilon_{FF} \left[ \left( \frac{\sigma_{FF}}{r_{i_A,j_B}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{FF}}{r_{i_A,j_B}} \right)^6 \right] \right\} \quad [4.7]$$

donde

$U_{i_A,j}$ : energía de interacción fluido - fluido de la unidad A de la molécula  $i$  con el resto de unidades A y B del sistema.

$N$ : número de moléculas en el sistema.

$r_{i_A,j_A}$ : distancia entre la unidad A de la molécula  $i$  a la unidad A de la molécula  $j$ .

$r_{i_A,j_B}$ : distancia entre la unidad A de la molécula  $i$  a la unidad B de la molécula  $j$ .

En cuanto al cálculo de la energía de interacción fluido-sólido de moléculas lineales, se obtiene como la suma de la interacción, descrita por el potencial de Steele (Ec. 3.10), de cada uno de las unidades que constituyen la molécula con el sólido.

## 4.5 TRASLACIÓN (subrutina *TRASLADAR*)

Como ya se ha comentado, los movimientos de traslación y rotación se han programado como movimientos independientes. Por ello, en la traslación tiene lugar únicamente un desplazamiento del centro de masas de la molécula. El movimiento se ha programado de la siguiente forma:

- Se calcula la energía de interacción de la molécula seleccionada al azar para el intento de traslación con el sólido y con el resto de moléculas de fluido.

- Se genera el vector desplazamiento,  $\vec{s}$ , cuyas tres componentes,  $x$ ,  $y$  y  $z$ , son números aleatorios.
- Se obtienen las nuevas coordenadas de la unidad A sumando a su vector de posición el vector desplazamiento:

$$\vec{r}_{A \text{ nuevo}} = \vec{r}_A + \vec{s} \quad [4.8]$$

donde

- $\vec{r}_{A \text{ nuevo}}$  : nuevo vector de posición de la unidad A.
- $\vec{r}_A$  : vector de posición de la unidad A antes del movimiento de traslación.
- $\vec{s}$  : vector desplazamiento.

- Una vez aplicadas las condiciones periódicas de contorno, se comprueba si la unidad A, en su nueva posición, solapa con el sólido o con otra molécula de fluido.
- Si solapa, se rechaza el movimiento. Si no se produce ningún solapamiento, se calculan las nuevas coordenadas de la unidad B, sumando a sus coordenadas actuales el vector desplazamiento generado anteriormente:

$$\vec{r}_{B \text{ nuevo}} = \vec{r}_B + \vec{s} \quad [4.9]$$

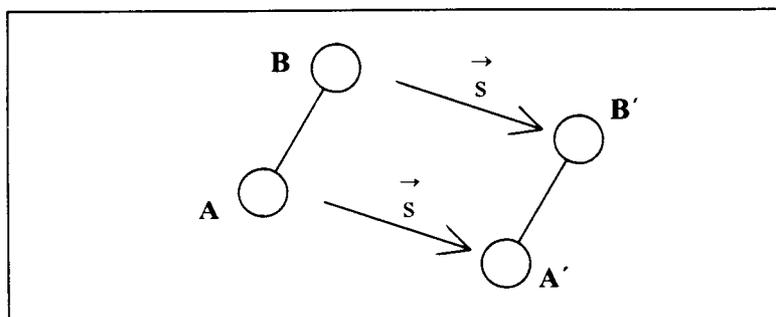
donde

- $\vec{r}_{B \text{ nuevo}}$  : nuevo vector de posición de la unidad B.
- $\vec{r}_B$  : vector de posición de la unidad B antes del movimiento de traslación.

- Se aplican las condiciones periódicas de contorno a la unidad B, y se calcula la energía de interacción de A y B con el fluido y con el sólido.
- Se determina el cambio energético implicado en la traslación de la molécula, y se acepta o no el movimiento según el algoritmo de Metropolis.

De esta manera, el movimiento es una traslación pura ya que solamente se produce un desplazamiento del centro de masas.

En la *Figura 4.6* se muestra una representación esquemática del movimiento de traslación.



**Figura 4.6.** Esquema del movimiento de traslación.

## 4.6 CREACIÓN (Subrutina *CREAR*)

La creación consiste en la inserción de una nueva molécula en una posición aleatoria de la celdilla de simulación. La diferencia en la simulación de moléculas lineales, respecto de las moléculas esféricas, radica en que en este caso es preciso crear las dos unidades que componen la molécula. La creación se ha programado de la siguiente forma:

- En primer lugar, se generan las coordenadas de la nueva unidad A en una posición elegida al azar dentro de la celdilla de simulación. El vector de posición de A se denominará  $\vec{r}_{A \text{ nuevo}}$ .
- Se comprueba si la unidad A solapa con alguna molécula de fluido o con el sólido.
- Si existe solapamiento, se rechaza el movimiento. En caso contrario, se crean las coordenadas de la nueva unidad B, que puede situarse en cualquier punto de la superficie esférica con centro en la unidad A y radio igual a la distancia de enlace del etano. Para ello se genera un vector unitario con orientación aleatoria, que se multiplica por la distancia de enlace. El vector resultante se suma al vector de posición de la unidad A creada previamente, obteniendo así el vector de posición de la unidad B:

$$\vec{r}_{B \text{ nuevo}} = \vec{r}_{A \text{ nuevo}} + \vec{v}_n \cdot d \quad [4.10]$$

donde

$\vec{r}_{A \text{ nuevo}}$  : vector de posición de la nueva unidad A, creada anteriormente.

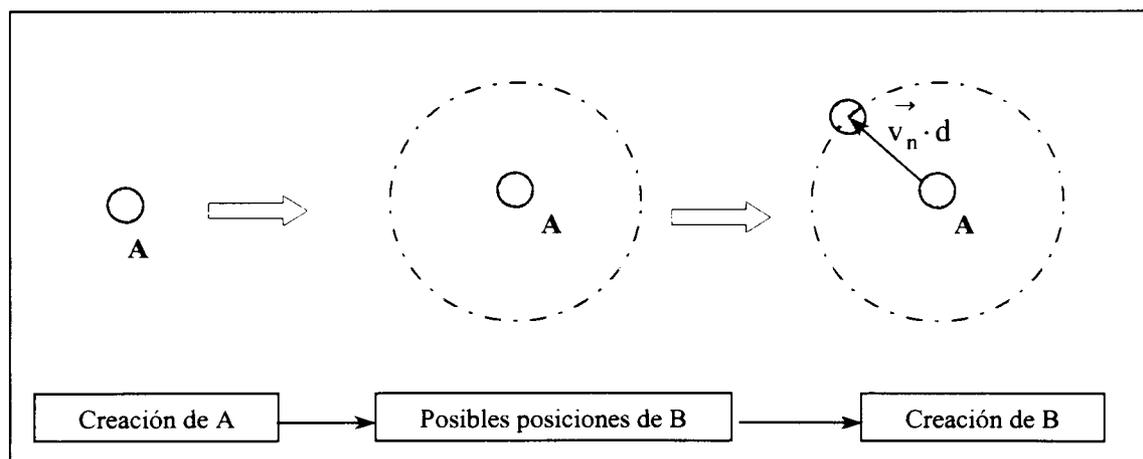
$\vec{r}_{B \text{ nuevo}}$  : vector de posición de la nueva unidad B.

$\vec{v}_n$  : vector unitario con orientación aleatoria.

d : distancia de enlace.

- Se aplican las condiciones periódicas de contorno a la unidad B.
- Se calcula la energía de interacción de las unidades A y B. Se evalúa el cambio energético que tiene lugar debido a la creación de la nueva molécula y se acepta o no el movimiento de creación según el algoritmo de Metropolis.

En la *Figura 4.7* se muestra una representación esquemática de la creación.

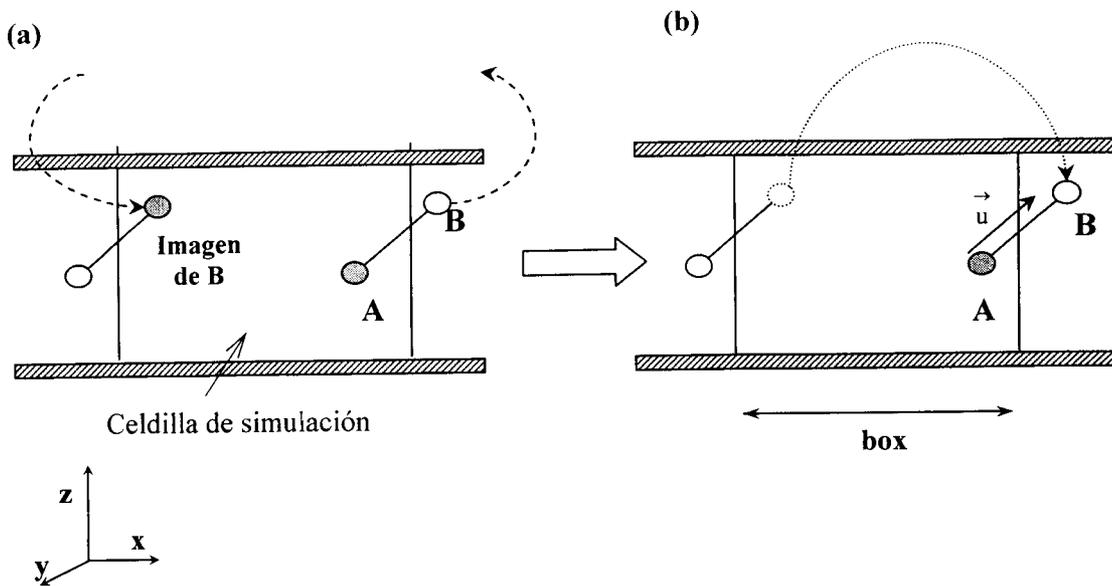


**Figura 4.7** Esquema de la creación.

## 4.7 CONDICIONES PERIÓDICAS DE CONTORNO

En la simulación de moléculas lineales, la molécula debe referirse a la celdilla unidad como un elemento que no es susceptible de ser dividido. Por ello, se plantea un problema al aplicar las condiciones periódicas de contorno. Si en un movimiento sólo una de las dos unidades que componen la molécula abandona la celdilla de simulación, será sustituida por su imagen, que entrará en la celdilla por el extremo opuesto. En la *Figura 4.8.a* se muestra un ejemplo gráfico de este caso. En ella la unidad B de la molécula (representada con fondo blanco) ha salido fuera de la celdilla unidad tras realizar alguno de los movimientos utilizados en el muestreo. Al aplicar las condiciones periódicas de contorno, la unidad B es sustituida por su imagen, que entra en la celdilla de simulación por el extremo opuesto. De esta manera la molécula estaría formada por las unidades representadas en gris (A e "imagen de B"), es decir, estaría dividida. En la *Figura 4.8.b* se muestra la solución adoptada en este algoritmo, aplicada al ejemplo que se está tratando, que consiste en colocar la imagen de B en la posición en la que estaba B antes de aplicar las condiciones periódicas de contorno. De esta forma la molécula ya no está dividida, por lo que es posible calcular las coordenadas de su centro de masas y su vector de orientación cuando sea necesario.





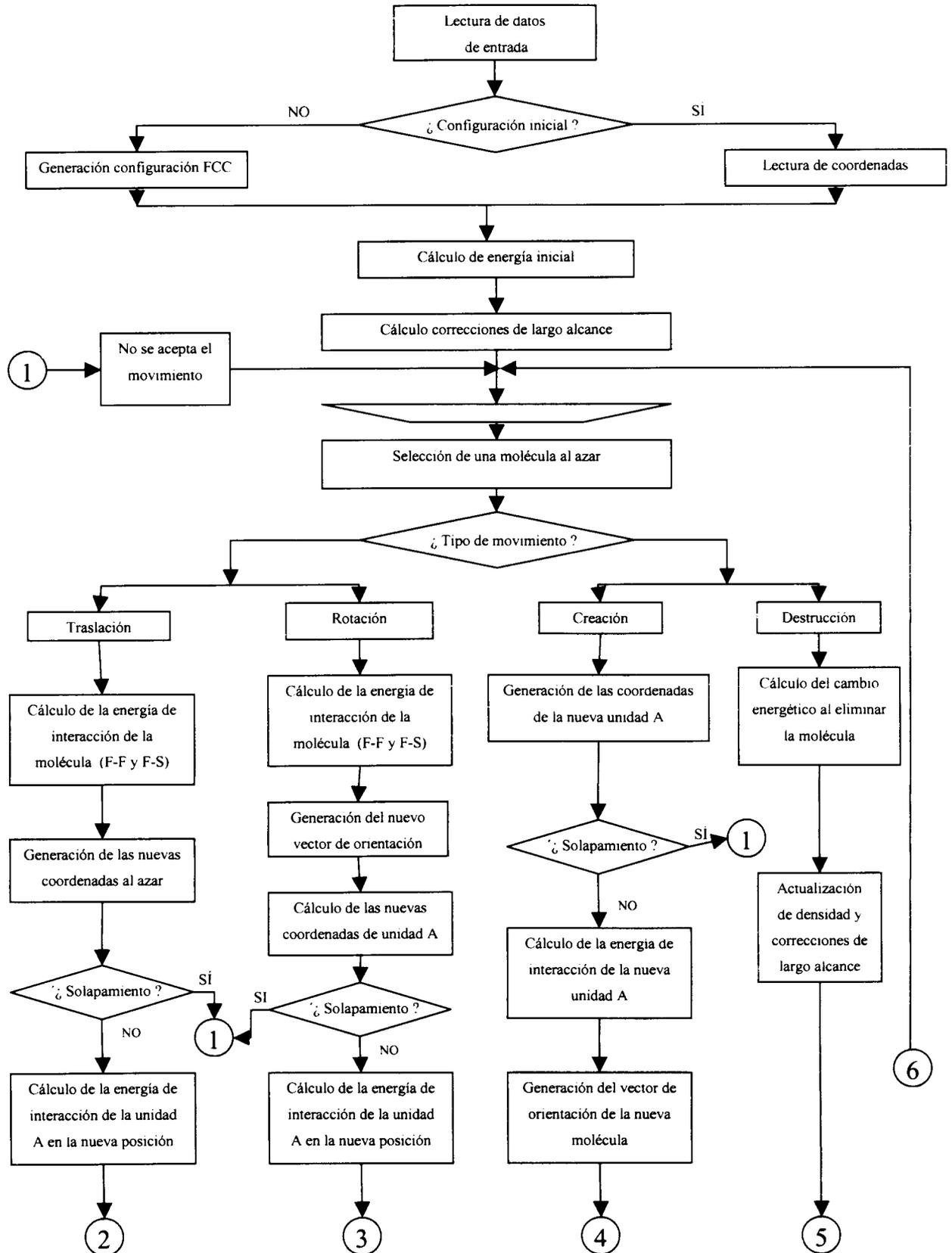
**Figura 4.8** Condiciones periódicas de contorno.  
 (a) Molécula partida.  
 (b) Recolocación de B para que la molécula no esté partida.

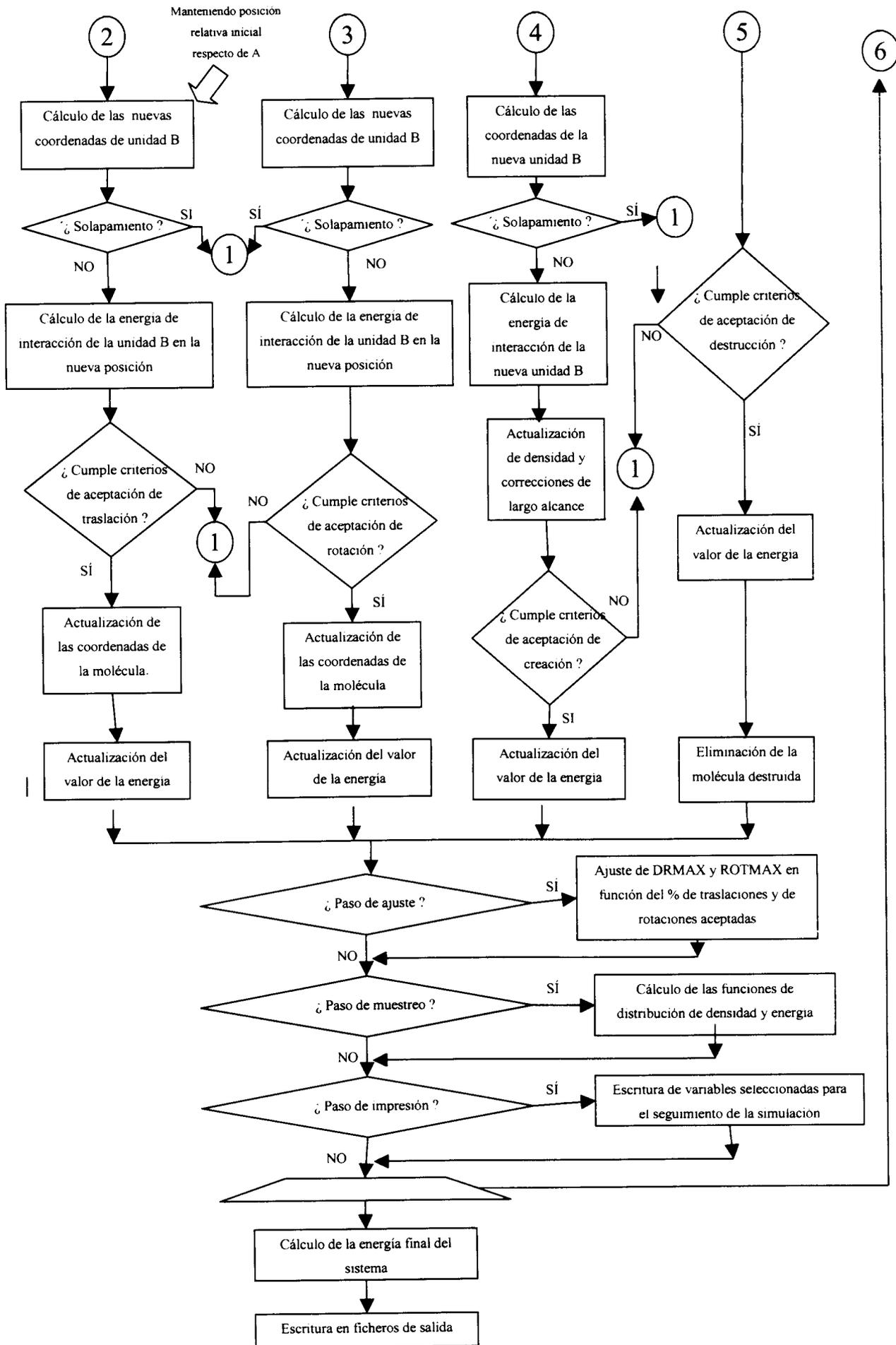
El procedimiento para evitar la división de las moléculas que se ha descrito se lleva a cabo de la siguiente forma:

- Se comprueba, antes de intentar un movimiento con una molécula seleccionada al azar, si la distancia entre sus unidades A y B, en dirección  $x$  o en dirección  $y$ , es mayor que la distancia de enlace. Si es mayor, la molécula seleccionada está dividida.
- Se averigua cuál de las unidades (A o B) tiene coordenadas  $x$  e  $y$  menores. En el caso de la *Figura 4.8.a*, sería la unidad "imagen de B".
- Se suma a las coordenadas  $x$  o  $y$  de esta unidad, según la dirección en que esté dividida la molécula, la longitud de la celda de simulación (box). De esta forma se ha colocado la unidad en la posición en la que estaba antes de aplicar las condiciones periódicas de contorno, de manera que la molécula no está dividida.

La parte de código fuente en la que se realizan estos cálculos se incluye en el Anexo I, dentro de la subrutina *ROTAR*.

## 4.8 DIAGRAMA DE FLUJO





## 4.9 PROPIEDADES DEL SISTEMA ADSORBATO-ADSORBENTE Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

El colectivo gran canónico ( $\mu VT$ ) está definido por el potencial químico, el volumen y la temperatura, por lo que estas variables, que se mantienen constantes a lo largo de la simulación, deben suministrarse al programa como datos de entrada. A partir del potencial químico elegido, se calcula la presión de la fase fluida en equilibrio con la fase adsorbida para la temperatura seleccionada. En este caso se realiza este cálculo con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong. En cuanto al volumen, dado que la simulación se lleva a cabo en poros de rendija semi infinitos; se utiliza una celdilla de simulación rectangular (*Figura 4.9*) cuyas superficies inferior y superior representan las paredes del poro, de forma que la distancia entre ellas ( $hbox$ ), que se introduce como dato de entrada, define el ancho de poro. Las dimensiones en las direcciones  $x$  e  $y$  ( $box$ ) de la celdilla de simulación se calculan a partir de la longitud en la dirección  $z$  ( $hbox$ ), el número inicial de moléculas y la densidad inicial, suministrados al programa como dato de entrada (*Ec.4.11*).

$$box = \sqrt{\frac{N/dens}{hbox}} \quad [4.11]$$

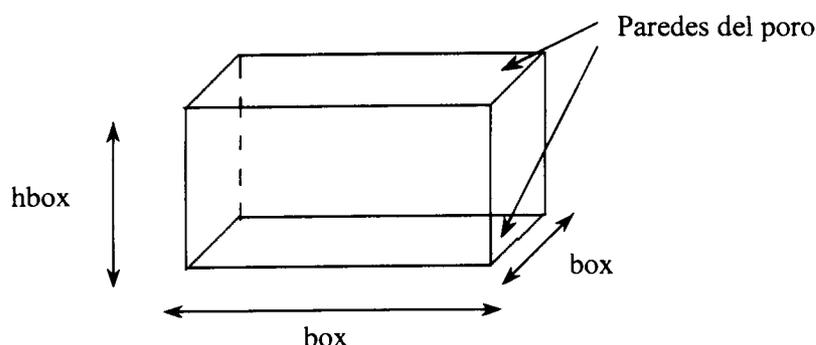
donde

N: número inicial de moléculas.

dens: densidad inicial.

box: longitud de la celdilla de simulación en las direcciones  $x$  e  $y$ .

hbox: longitud de la celdilla de simulación en la dirección  $z$ .



**Figura 4.9** Esquema de la celdilla de simulación de un poro de rendija.

Se introducen también como datos de entrada la distancia de enlace del adsorbato y su masa molecular, y los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  del adsorbato y del adsorbente. Asimismo, son necesarios los



datos referentes al sólido: ancho de poro, espaciado interplanar y densidad superficial del grafito.

El ancho de poro que toma el programa como dato de entrada es la distancia entre los centros de los átomos de carbono de los planos basales que forman el poro (*hbox*). Sin embargo, no todo este volumen está disponible para las moléculas de adsorbato. Por ello, habitualmente se calcula el ancho real de poro de la siguiente forma:

$$H_{\text{real}} = hbox - \sigma_C \quad [4.12]$$

En la *ecuación 4.12* se asigna como límites de poro la capa externa de los átomos de carbono que forman los planos basales. El tamaño de poro será el correspondiente a la distancia entre los centros de los átomos de carbono menos el diámetro de colisión del átomo de carbono ( $\sigma_C = 0,340$  nm), ya que de esta forma el volumen no excede el volumen disponible para el adsorbato [Neimark, A.V. y Ravikovitch, M.I., 1997].

A lo largo este trabajo se hará referencia a cada poro con su *hbox*, y se nombrarán, por simplificar, con una H seguida de su *hbox* expresada en Å (H7.5, H7.9, etc.).

En simulación molecular es conveniente expresar los valores de la temperatura, densidad y otras variables en unidades reducidas para simplificar los cálculos. Para ello, se eligen unas unidades apropiadas de energía, longitud y masa, y se expresan todos los valores en estas unidades. En este programa se han elegido como unidades básicas  $\sigma_{FS}$ , como unidad de longitud, y  $\epsilon_{FS}$  como unidad de energía. Las variables absolutas se transforman en variables reducidas de la siguiente forma:

$$T^* = T \frac{k_B}{\epsilon_{FS}} \quad [4.13] \quad \rho^* = \rho \cdot \sigma_{FS}^3 \quad [4.14]$$

donde

$T^*$ : temperatura en unidades reducidas.

$\rho^*$ : densidad en unidades reducidas.

T: temperatura en unidades absolutas.

$\rho$  : densidad en unidades absolutas.

## 4.10 PARÁMETROS DE EJECUCIÓN

Cada simulación se ha dividido en dos ejecuciones consecutivas. En la primera de ellas se realiza el número de pasos de Monte Carlo necesarios para la estabilización del sistema (el sistema es estable cuando las magnitudes calculadas en cada paso, como el número de moléculas y la energía, fluctúan sin seguir una tendencia). En la segunda ejecución se lleva a cabo el muestreo que permitirá obtener los perfiles de densidad y energía realizando un promedio sobre las configuraciones utilizadas en el muestreo.

Los datos de entrada que se han de especificar son:

- Número de pasos de Monte Carlo de cada ejecución. El número de pasos necesarios para la estabilización depende de las características del sistema simulado. En este caso se han utilizado  $8 \cdot 10^5$  en la mayoría de las simulaciones. El número de pasos para realizar el muestreo ha sido de  $1 \cdot 10^6$ .
- Frecuencia de muestreo: mediante este parámetro se fija el número de configuraciones utilizadas en el muestreo.
- Proporción de pasos de Monte Carlo en los que se realiza un intento de desplazamiento (traslación o rotación).
- Frecuencia de ajuste de los parámetros *drmax* y *Rmax*.

El movimiento de traslación de una molécula se encuentra limitado al máximo desplazamiento (*drmax*) en cada dirección. El programa ajusta este parámetro durante el desarrollo de la simulación para que el porcentaje de movimientos de traslación aceptados respecto al número total de pasos de Monte Carlo sea del 50%, con el objetivo de disminuir el tiempo de computación.

Al introducir el movimiento de rotación, se ha incorporado el parámetro *Rmax*, que limita el ángulo de rotación análogamente al parámetro *drmax* en la traslación. Los porcentajes de aceptación de rotaciones y traslaciones se evalúan por separado de forma que *Rmax* y *drmax* son independientes.

Con el objeto de ahorrar tiempo de computación, se establece para cada tipo de interacción (fluido-sólido y fluido-fluido) una distancia de corte, de forma que si la distancia entre dos moléculas de adsorbato o entre una molécula de adsorbato y el sólido es superior, se desprecia su energía de interacción. La introducción de las distancias de corte hace necesario el empleo de correcciones de largo alcance.

## 4.11 DATOS DE SALIDA DEL PROGRAMA

Los datos de salida de la primera ejecución (configuración final y valores actualizados de los parámetros que se ajustan durante la simulación) se utilizan como datos de entrada de la segunda ejecución, en la que se lleva a cabo el muestreo a partir del cual se obtienen los siguientes resultados:

- Perfil de densidad promedio. Se obtiene realizando un promedio de los perfiles de densidad de las configuraciones utilizadas en el muestreo a lo largo de la simulación. Se obtienen dos perfiles de densidad: el perfil de densidad de centros de masas y el perfil de densidad de grupos CH<sub>3</sub>.
- Orientación de las moléculas en el interior del poro. Se obtiene el ángulo promedio que forma el eje de las moléculas con la dirección normal a la pared del poro en función de la distancia a la misma, promediando en las configuraciones utilizadas en el muestreo.
- Funciones de distribución de energía de interacción fluido-sólido y fluido-fluido. Se obtienen también como promedio de las distribuciones de energía de las configuraciones utilizadas en el muestreo. Representan el número de moléculas que tienen un determinado valor de energía de interacción.
- Configuración final del sistema: número total de moléculas y sus coordenadas.

## 4.12 CANTIDAD ADSORBIDA

La integración del perfil de densidad de centros de masas permite obtener la cantidad total de adsorbato presente en el interior del poro.

$$\rho_i^* = \frac{N_i}{V^*} = \frac{N_i}{\Delta z_i \cdot \text{box}^{*2}} \quad [4.15]$$

$$N_i = \int \rho_i \, dV_i = \int \rho_i \cdot A_i \cdot dz_i = A_i \cdot \int \rho_i \, dz_i$$

$$N^a (\text{moléculas}) = \sum N_i = \text{box}^{*2} \sum_{i=1}^{100} \rho_i^* \cdot \Delta z_i^* = \text{box}^{*2} \cdot \Delta z_i^* \cdot \sum_{i=1}^{100} \rho_i^* \quad [4.16]$$

donde

$i$ : cada uno de las rodajas en que se divide el poro.

$N_i$ : moléculas presentes en la rodaja con límites  $z$  y  $z + \Delta z$ .

$N^a$ : número total de moléculas adsorbidas

$\rho_i^*$ : densidad de moléculas en la rodaja (en unidades reducidas).

$\Delta z_i^* = 0,01 \cdot \text{hbox}^*$ : altura de cada rodaja (en unidades reducidas).

En las isotermas de adsorción la cantidad adsorbida se expresa habitualmente en función de la masa de sólido adsorbente:

$$n_i = \frac{\text{moles adsorbato}}{\text{g adsorbente}} \quad [4.17]$$

Para expresar la cantidad adsorbida en mol adsorbato / g adsorbente hay que realizar la siguiente conversión:

$$n^a = \frac{N^a}{A_{\text{poro}} \cdot \rho_s \cdot M_C} \quad [4.18]$$

donde  $n^a$  : cantidad adsorbida absoluta en mol/g.

$N^a$  : número total de moléculas adsorbidas.

$A_{\text{poro}} = 2 \cdot (\text{box} \cdot \sigma_{FS})^2$ , área de las dos paredes que forman el poro ( $\text{m}^2$ ).

$\rho_s$  : densidad de átomos de carbono en un plano de grafito ( $\rho_s = 3,82 \cdot 10^{19}$  átomos/ $\text{m}^2$ ).

$M_C$  : masa molecular del carbono ( $M_C = 12$  g/mol).



Los datos experimentales se suelen presentar implícitamente en términos de cantidad de exceso adsorbida, esto es, el número total de moléculas dentro del poro menos el número de moléculas de gas comprimido. La cantidad de exceso se obtiene restando a la cantidad total introducida en la celda de la muestra la cantidad de gas comprimido [Myers, A.L. y col., 2002].

La cantidad adsorbida de exceso se calcula a partir de la cantidad absoluta adsorbida proporcionada por la simulación de la siguiente forma:

$$n^{\text{exc}} = \frac{n^a - (V \cdot \rho_b)}{A_{\text{poro}} \cdot \rho_s \cdot M_C} \quad [4.19]$$

donde

$V = (\text{box} \cdot \sigma_{FS})^2 \cdot [(\text{hbox} \cdot \sigma_{FS}) - \sigma_s]$ , volumen real de la celdilla de simulación.

$$\rho_b = \frac{P}{Z \cdot R \cdot T} \cdot N_{AV}$$

$P$  : presión de la fase fluida en equilibrio con la fase adsorbida.

$Z$  : factor de compresibilidad.

$N_{AV}$  : número de Avogadro.

La presión y el factor de compresibilidad se obtienen a partir del valor de potencial químico elegido para cada simulación mediante la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

## **5. Resultados**

---

## 5. RESULTADOS

### 5.1. SISTEMA ETILENO + NEGRO DE HUMO

Previamente a la utilización de la herramienta de cálculo desarrollada en este trabajo fin de carrera para el estudio del equilibrio de adsorción de etano en carbón activo se procederá a su validación comparando los datos obtenidos mediante simulación molecular con datos experimentales.

En el equilibrio de adsorción, para comparar los datos de simulación molecular con datos experimentales, es preciso calcular la isoterma que representa la media de las isotermas obtenidas para todos los valores de tamaño de poro del material, dando a cada una su peso correspondiente según la distribución de tamaño de poro del material (*Ec. 3.12*). Para eliminar el efecto de la distribución de tamaño de poro, es preferible realizar la comparación con datos experimentales de equilibrio de adsorción sobre un material no poroso, ya que, en ese caso, la isoterma obtenida mediante simulación,  $n(P)$ , coincide con  $n(H,P)$ , por lo que puede compararse directamente con la isoterma experimental.

La herramienta de cálculo desarrollada se ha validado mediante la comparación con datos de equilibrio de adsorción en un material no poroso. Para ello se ha estudiado el equilibrio de adsorción de etileno en negro de humo a 193 K, comparando los resultados obtenidos mediante simulación molecular con datos experimentales [*Do, D. y Do, H., 2004*]. En la *Tabla 5.1* se muestra un resumen de las simulaciones realizadas con etileno. Se han obtenido dos isotermas de adsorción variando el parámetro  $\epsilon_{FS}$ , para lo cual se han llevado a cabo dos simulaciones a cada presión.

**Tabla 5.1** Simulaciones de adsorción de etileno ( $H = 80 \text{ \AA}$ ,  $T = 193 \text{ K}$ ).

P (KPa)	0,6	1	3	5	6	10	15	30	60	70
	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓

✓✓: Dos simulaciones

Para simular un material no poroso con el modelo de poros de rendija, el ancho de poro debe ser lo suficientemente elevado como para que el poro de rendija pueda reproducir el comportamiento de dos superficies independientes. El ancho de poro del material carbonoso con el que se han obtenido los datos experimentales que se muestran en la bibliografía cumple esta condición, ya que es

de 80 Å. Al ser el material no poroso, los datos de equilibrio de adsorción se expresan por m<sup>2</sup> de superficie de sólido. Para expresar los datos de simulación en estas unidades, se realiza una adaptación de la *ecuación 4.19*, de forma que la cantidad de exceso adsorbida se calcula mediante la *ecuación 5.1* (misma nomenclatura que la *ecuación 4.11*):

$$n_{\text{sup}}^{\text{exc}} = \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{\langle N \rangle}{\text{box}^2} - \rho_b \cdot (\text{hbox} - \sigma_c) \right] \quad [5.1]$$

El factor  $\frac{1}{2}$  se debe a que existen dos superficies en la celdilla de simulación.

Existen varios métodos para describir la molécula de etileno, entre las que se encuentran el potencial de Lennard-Jones y el potencial de pozo cuadrado [Blas, F. y col., 1998]. Mediante el potencial de Lennard-Jones la molécula de etileno se describe como dos sitios de interacción idénticos constituidos por los dos grupos CH<sub>2</sub>. La distancia entre ellos es la distancia del doble enlace C=C de la molécula,  $d = 1,33$  Å. La energía de interacción sitio-sitio entre dos moléculas está descrita por el potencial de Lennard-Jones, y la interacción fluido-sólido por el potencial de Steele con una modificación en  $\epsilon_{\text{FS}}$  [Do, D. y Do, H., 2004].

Atendiendo a las características del adsorbente que se va a utilizar, se ha elegido el potencial de Lennard-Jones para modelizar la molécula de etileno.

Una vez seleccionado el método para modelizar la molécula de etileno, se tratará de reproducir la isoterma de adsorción de etileno en negro de humo a 193 K. Además se va a realizar un estudio del efecto del parámetro  $\epsilon$  en la isoterma obtenida mediante simulación molecular. Para ello se obtendrán dos isothermas:

- Calculando  $\epsilon_{\text{FS}}$  mediante las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot (Ec. 3.9).
- Introduciendo un parámetro de interacción binaria fluido-sólido,  $k_s$ , en las reglas de mezcla para  $\epsilon_{\text{FS}}$  (Ec. 5.2):

$$\epsilon_{\text{FS}} = (1 - k_s) \sqrt{\epsilon_{\text{FF}} \cdot \epsilon_{\text{SS}}} \quad [5.2]$$

El valor de  $k_s$  utilizado en la bibliografía para la simulación de la adsorción de etileno en negro de humo es  $k_s = -0,05$  [Do, D. y Do, H., 2004]. De esta forma, se obtiene un parámetro  $\epsilon_{\text{FS}}$  que es un 5% superior al calculado mediante la regla de Lorentz-Berthelot, como se muestra en la *Tabla 5.2*.

Tabla 5.2. Parámetros Lennard-Jones para etileno (FF) y carbono (SS).  
[Wick, C., Martin, M., Siepmann, J., 2000].

Parámetros de interacción cruzada fluido-sólido (FS) calculados de la forma que se indica bajo la tabla.

	FF	SS	FS
$\sigma$ (m)	$3,68 \cdot 10^{-10}$	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$3,54 \cdot 10^{-10}$
$\varepsilon^a$ (J / moléc)	$1,17 \cdot 10^{-21}$	$3,87 \cdot 10^{-22}$	$6,74 \cdot 10^{-22}$
$\varepsilon^b$ (J / moléc)	$1,17 \cdot 10^{-21}$	$3,87 \cdot 10^{-22}$	$7,07 \cdot 10^{-22}$

<sup>a</sup> Reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot.

<sup>b</sup> Incluyendo el parámetro de interacción,  $k_s = -0,05$  [Do, D. y Do, H., 2004].

En la Figura 5.1.a se muestran los resultados experimentales [Do, D. y Do, H., 2004] junto con los obtenidos mediante simulación molecular con  $\varepsilon_{FS}$  calculado aplicando las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot.

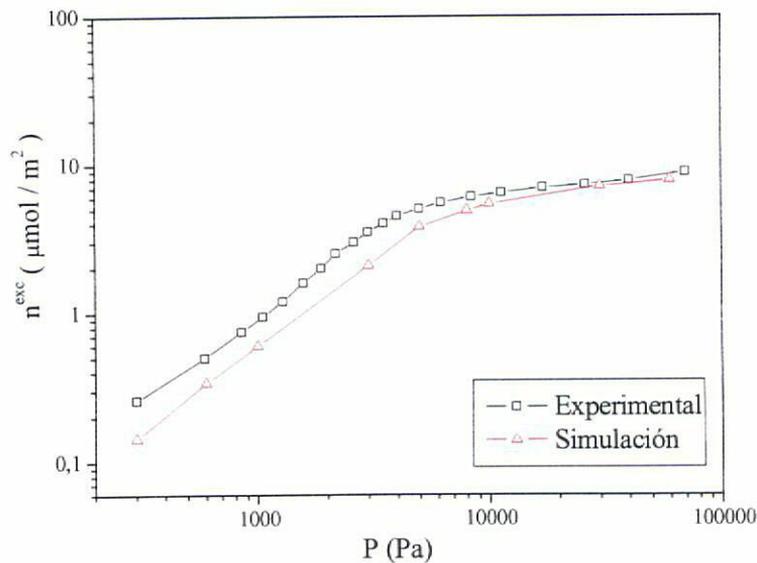
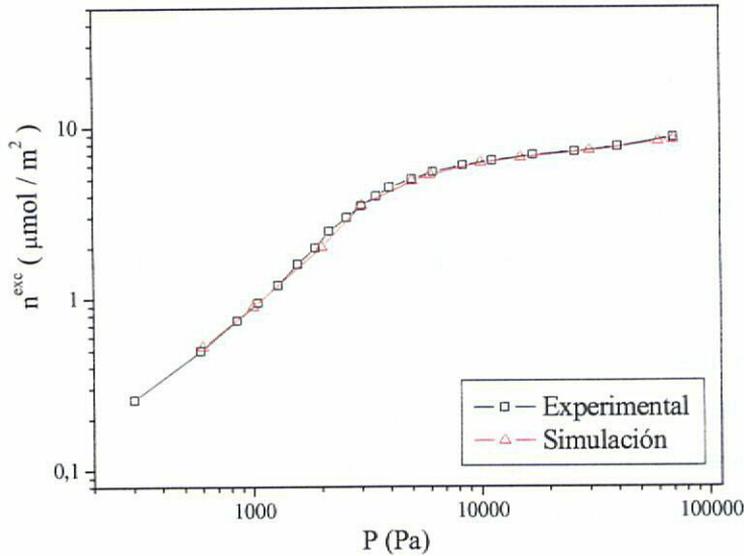


Figura 5.1.a Isoterma de exceso de etileno en negro de humo a 193 K con  $\varepsilon_{FS}$  calculado mediante las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot. Datos experimentales tomados de D. Do y H. Do (2004).

Los datos de simulación reproducen aceptablemente los resultados experimentales a partir de una presión de 10 kPa. Sin embargo, a presiones menores, predicen una cantidad adsorbida inferior a la obtenida experimentalmente.

En la *Figura 5.1.b* se muestran la isoterma obtenida mediante simulación molecular con  $\epsilon_{FS}$  calculado según la *ecuación 5.2* junto con los resultados experimentales [Do, D. y Do, H., 2004].



**Figura 5.1.b** Isotherma de exceso de etileno en negro de humo a 193 K con  $\epsilon_{FS}$  calculado introduciendo el parámetro de interacción  $k_s$  en las reglas mezcla de Lorentz-Berthelot. Datos experimentales tomados de D. Do y H. Do (2004).

Se observa que la isoterma obtenida mediante simulación con el nuevo  $\epsilon_{FS}$ , reproduce aceptablemente la isoterma experimental. De esta forma se valida la herramienta de cálculo para el estudio mediante simulación de la adsorción de moléculas lineales en carbón puesta a punto en este trabajo fin de carrera.

Comparando las dos isotermas obtenidas mediante simulación, se puede ver que la influencia de  $\epsilon_{FS}$  en la forma de la isoterma es mayor a presiones bajas. La isoterma obtenida utilizando un  $\epsilon_{FS}$  un 5% superior al calculado aplicando las reglas de Lorentz-Berthelot se aproxima más a la isoterma experimental, lo cual puede deberse a que el  $\epsilon_{FS}$  mayor podría suplir la carencia de no tener en cuenta la interacción de la nube de densidad electrónica del doble enlace del etileno con los electrones del carbono.

En cuanto al parámetro  $\sigma$ , su efecto en la forma de la isoterma ha sido estudiado por varios autores. Se ha visto que, cuando se llevan a cabo simulaciones con un  $\sigma$  demasiado grande, se obtienen isotermas que quedan por debajo de las experimentales, mientras que el uso de un  $\sigma$  demasiado pequeño lleva a la obtención de isotermas que predicen una capacidad de adsorción superior a la experimental [Dubbeldam, D. y col., 2004].



En este apartado se ha puesto de manifiesto la importancia de ajustar los parámetros de Lennard-Jones para conseguir una aceptable descripción de la isoterma experimental en todo el rango de presiones.

## 5.2 SISTEMA ETANO + CARBÓN ACTIVO

Utilizando la herramienta de cálculo desarrollada se ha estudiado el equilibrio de adsorción de etano en carbón activo. A partir de los resultados obtenidos mediante simulación se ha realizado una descripción microscópica de las moléculas de adsorbato en el interior del poro, estudiando su posición y su orientación en función de la zona del poro en la que se encuentren. Además, se han obtenido funciones de distribución de energía, que permiten conocer el estado energético del sistema. Se han obtenido también isotermas de adsorción, que se han comparado con la isoterma experimental. Para ello se han realizado simulaciones en un intervalo de tamaños de poro de 7,0 Å a 20,0 Å, a presiones comprendidas entre  $10^{-4}$  bar y 30 bar.

Como se indicó en el Método de Cálculo, la distancia que toma el programa como dato de entrada (*hbox*) no es el ancho real disponible para las moléculas de adsorbato. En la *Tabla 5.3* se muestran los anchos de poro reales ( $H_{\text{real}}$ ), calculados mediante la *ecuación 4.12*.

**Tabla 5.3. Tamaños de poro estudiados**

Poro	hbox ( Å )	$H_{\text{real}}$ ( Å )	Poro	hbox ( Å )	$H_{\text{real}}$ ( Å )
H7.0	7,0	3,6	H12.0	12,0	8,6
H7.5	7,5	4,1	H13.0	13,0	9,6
H7.9	7,9	4,5	H13.2	13,2	9,8
H8.3	8,3	4,9	H14.0	14,0	10,6
H8.7	8,7	5,3	H14.4	14,4	11,0
H9.5	9,5	6,1	H16.0	16,0	12,6
H9.9	9,9	6,5	H16.8	16,8	13,4
H10.3	10,3	6,9	H18.0	18,0	14,6
H10.7	10,7	7,3	H18.9	18,9	15,5
H11.1	11,1	7,7	H19.1	19,1	15,7
H11.5	11,5	8,1	H20.0	20,0	16,6

En la *Tabla 5.4* se muestra un resumen de las simulaciones realizadas con etano, donde cada símbolo √ significa una simulación.

Tabla 5.4 Simulaciones de adsorción de etano (303 K).

P (bar)	H7.0	H7.5	H7.9	H8.3	H8.7	H9.1	H9.5	H9.9	H10.7	H11.1	H11.5	H12.0	H13.0	H13.2	H14.0	H14.4	H16.0	H16.8	H18.0	H18.9	H20.0	
1·10 <sup>-4</sup>	✓	✓																				
2·10 <sup>-4</sup>	✓	✓	✓	✓	✓	✓																
1·10 <sup>-3</sup>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓															
0,01	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,02	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,01	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,07	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,10	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,30	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,40	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,50	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,60	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,80	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,00	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5,0							✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
10,0								✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
20,0												✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
30,0													✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

✓ : Una simulación

### 5.3 DISTRIBUCIÓN CONFIGURACIONAL

Uno de los objetivos de este trabajo es realizar la descripción microscópica en términos de perfiles de densidad y configuraciones de las moléculas de adsorbato lineales en el interior del poro. En este apartado se va a llevar a cabo un estudio de la configuración de las moléculas de etano en el interior de los poros de carbón activo, y de la relación que existe entre dicha configuración y la densidad de la fase adsorbida.

El estudio de la distribución configuracional, que, en el caso de las moléculas lineales, implica conocer su orientación en función de la zona del poro en la que se encuentren, se realiza mediante tres herramientas ya descritas:

- Perfil de densidad de centros de masas: proporciona información acerca del número de capas de adsorbato que existe en el interior del poro.
- Perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$ : ayuda a conocer, por comparación con el anterior, la orientación de las moléculas lineales respecto de la pared del poro.
- Perfil de ángulos: complementa al perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$ , pues permite conocer la orientación de las moléculas a través del ángulo que forma su eje con la dirección normal a la pared del poro.

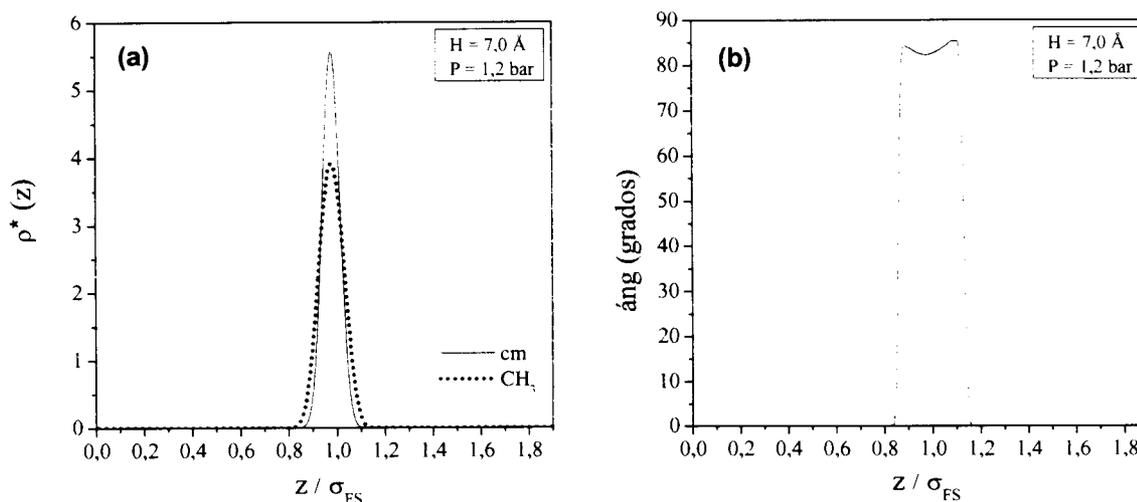
En las figuras 5.2 a 5.11 se muestran las distribuciones de densidad de centros de masas y de grupos  $\text{CH}_3$ , junto con los perfiles de ángulos, correspondientes a los tamaños de poro representativos de cada configuración, en orden creciente de tamaño de poro. El intervalo de tamaños de poro estudiado es de H7.0 a H18.9, en los que se han observado las configuraciones de una, dos, tres y cuatro capas de adsorbato. Los resultados obtenidos permitirán describir la evolución de la configuración de las moléculas en la transición entre números de capas consecutivos. En todos los casos se presentan los resultados correspondientes a la presión a la que se satura el poro.

#### 5.3.1 Configuración de una capa

En la *Figura 5.2* se muestran las funciones de distribución de densidad de centros de masas y de grupos  $\text{CH}_3$ , junto con el perfil de ángulos, para el poro H7.0.

El perfil de densidad de centros de masas tiene un único pico, ya que el poro sólo puede albergar una capa de moléculas. El ángulo promedio es de  $87^\circ$ , próximo a  $90^\circ$ , y los perfiles de densidad de centros y de grupos  $\text{CH}_3$  coinciden, lo que indica que la orientación predominante de las moléculas

es paralela a las paredes del sólido. Esta es la única configuración posible en un poro tan pequeño, y permite un empaquetamiento muy eficiente de las moléculas de adsorbato, por lo que la densidad en el interior de este poro es la mayor de todos los anchos de poro estudiados.



**Figura 5.2.** Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H7.0.

En los perfiles de densidad de centros de masas correspondientes a los poros H7.5, H7.9, H8.3 y H8.7 (Figura 5.3) se observa un único pico, lo cual indica que existe una única capa de adsorbato en el interior del poro.

En los perfiles de ángulos se puede apreciar que las moléculas cuyo centro de masas está próximo a las paredes del poro se orientan en todos los casos paralelamente a estas paredes, de forma que ambos grupos  $\text{CH}_3$  interaccionan con la misma pared. En cambio, el ángulo de las moléculas cuyo centro de masas se encuentra en la zona central del poro disminuye progresivamente a medida que aumenta el tamaño de poro dentro de este intervalo (de  $76^\circ$  en H7.5 a  $46^\circ$  en H8.7), lo que indica que las moléculas tienden a orientarse más perpendiculares a las paredes del poro. Este hecho se refleja también en los perfiles de densidad. La comparación del perfil de densidad de centros de masas con el perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$  indica que en H7.5 y H7.9 predomina la orientación paralela, mientras que en H8.3 y H8.7 las moléculas se disponen más perpendiculares a las paredes del sólido.

De esta forma, la configuración de las moléculas en el interior del poro es más desordenada a medida que aumenta el tamaño de poro dentro de este intervalo, ya que hay una mezcla de orientaciones paralelas y al azar, que hace que el empaquetamiento sea menos eficiente y, en consecuencia, descienda la densidad.

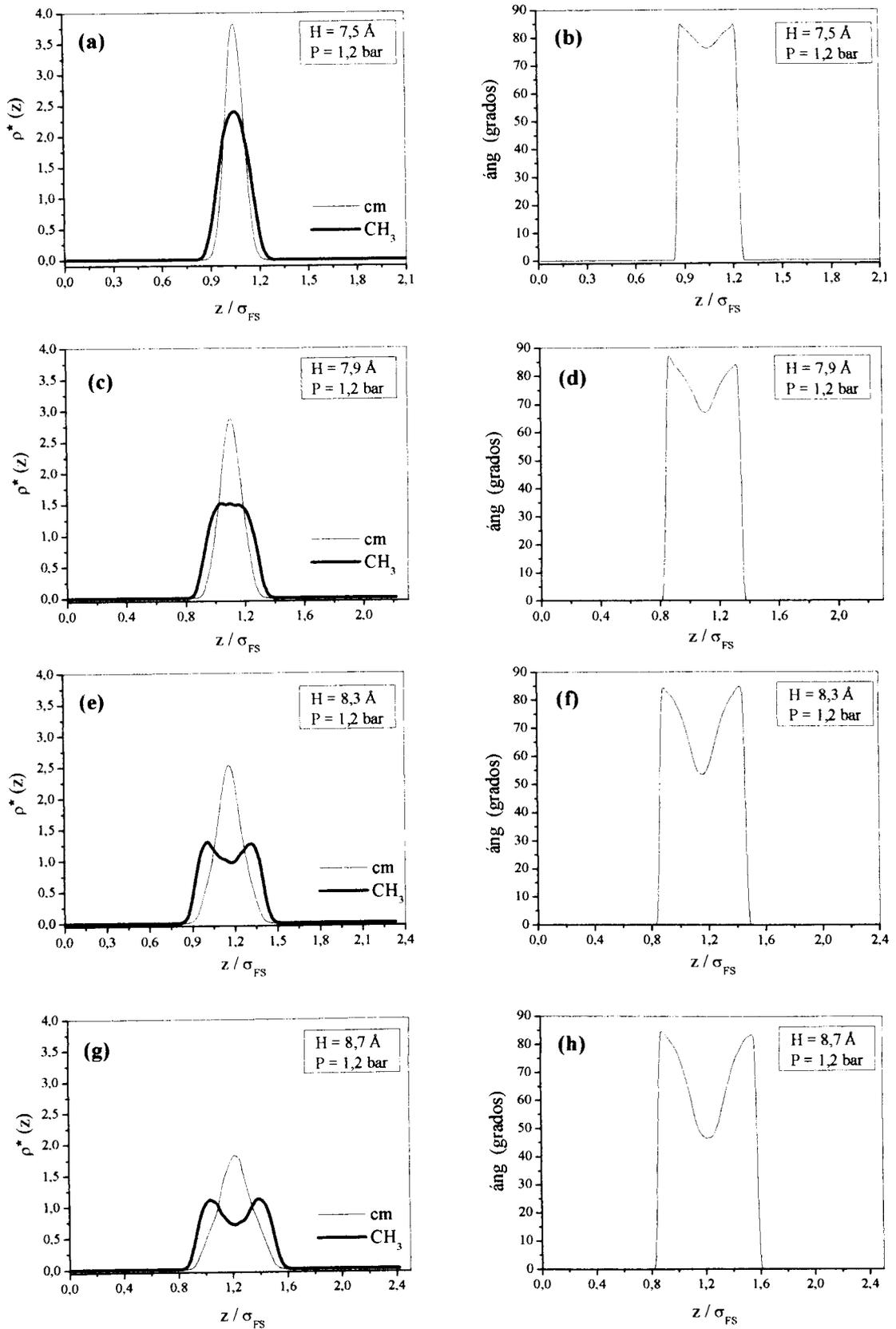


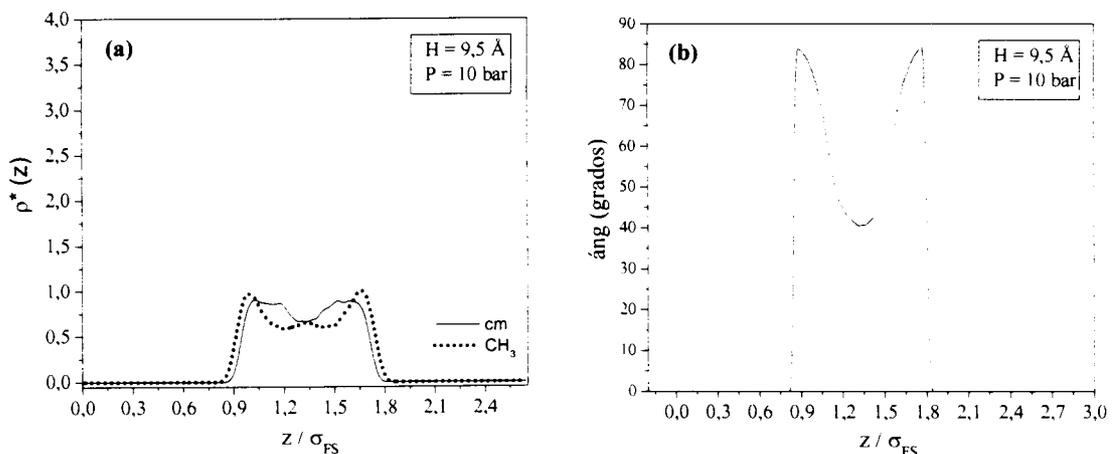
Figura 5.3. Perfiles de densidad (a, c, e, g) y ángulos (b, d, f, h) para los poros

H7.5.	(a,b)	H8.3.	(e,f)
H7.9.	(c,d)	H8.7.	(g,h)

En la *Figura 5.4* se presentan los resultados correspondientes al poro H9.5. En el perfil de densidad de centros de masas el pico central comienza a separarse en dos picos. En la serie completa de anchos de poro estudiados, H9.5 es el menor para el cual las moléculas tienden a situarse preferencialmente en las paredes del poro.

Mediante la integración por tramos del perfil de densidad de centros de masas es posible determinar la proporción relativa de moléculas en cada zona del poro (zona cercana a las paredes y zona central). Así, un 38% de las moléculas se encuentra en cada una de las dos zonas cercanas a las paredes del poro, con una orientación paralela a ellas ( $85^\circ$ ). El 24% de las moléculas se sitúan en la zona central del poro, con una orientación casi aleatoria, como indica el perfil de ángulos correspondiente a H9.5.

Este desorden molecular hace que el poro H9.5 presente una baja eficiencia de empaquetamiento, que es la causa de la baja densidad de adsorbato en su interior.



**Figura 5.4.** Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H9.5.

### 5.3.2 Configuración de dos capas

En la *Figura 5.5* se muestran los resultados para el poro H10.7. En el perfil de densidad de centros de masas se observa que hay dos capas de adsorbato (una sobre cada pared del poro) bien definidas. En este poro predomina la orientación paralela, como indican la total coincidencia de ambos perfiles de densidad, y el ángulo próximo a  $90^\circ$ . Sólo un 2% de las moléculas, las situadas en la zona central del poro, presentan una orientación aleatoria. Esta configuración permite un empaquetamiento eficiente de las moléculas, por lo que en H10.7 la densidad es elevada en relación con la densidad en los poros de tamaño ligeramente inferior o superior.

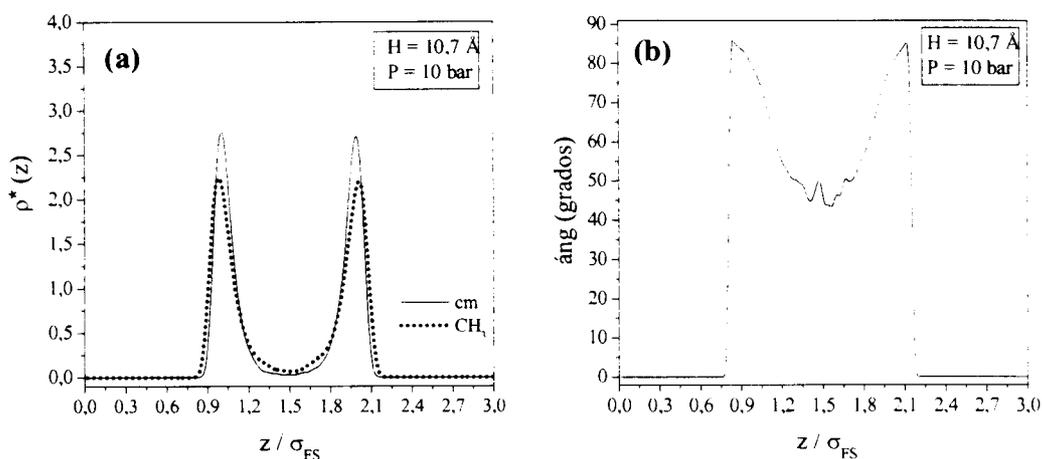


Figura 5.5 Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H10.7.

En la Figura 5.6 se muestran los resultados para el poro H11.5. El perfil de densidad de centros de masas indica que existe una capa de adsorbato sobre cada una de las paredes del poro. En ellas se encuentra el 96% de las moléculas, que se orientan, al igual que en los casos anteriores, paralelas a las paredes del poro ( $85^\circ$ ). El porcentaje de moléculas situadas en la zona central (4%) ha aumentado respecto al poro H10.7. Estas moléculas, como también sucede en los casos anteriores, tienen una orientación prácticamente aleatoria ( $50^\circ$ ), como se aprecia en la Figura 5.6.b.

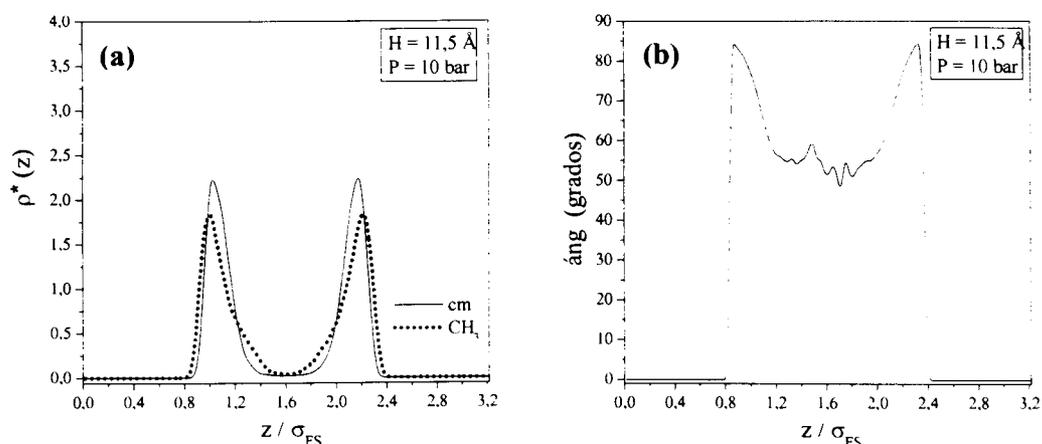


Figura 5.6 Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H11.5.

En el poro H13.2 (Figura 5.7) la proporción de moléculas cuyo centro de masas se halla en la zona central del poro (13%) es mayor que en H11.5. A diferencia de lo que sucede en los poros de tamaño menor, estas moléculas no presentan una orientación al azar, sino que se disponen formando un ángulo de  $65^\circ$  con la dirección normal a la pared del poro, es decir, comienzan a orientarse paralelas a las paredes del poro. Esto, además de los hombros que aparecen en el perfil de densidad de grupos  $CH_3$  (Figura 5.7.a), puede justificar que esté teniendo lugar una reorganización molecular para dar lugar a una tercera capa en el interior del poro. Este hecho se

evidencia para un tamaño de poro en el que no ha aparecido esta tercera capa, como refleja el perfil de densidad de centros de masas.

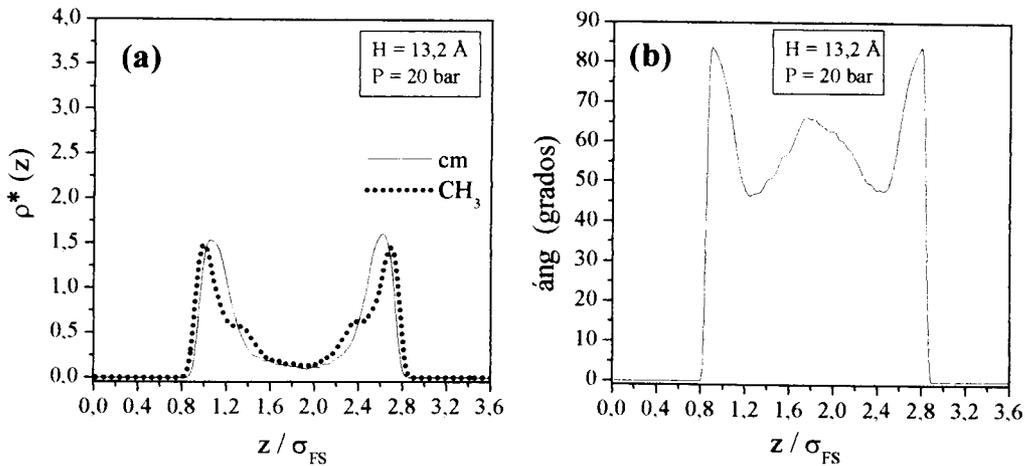


Figura 5.7 Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H13.2.

### 5.3.2 Configuración de tres capas

En la *Figura 5.8* se presentan los resultados correspondientes a H14.0. Se aprecia que para este ancho de poro, ligeramente superior a H13.2, los dos hombros del perfil de densidad correspondiente a H13.2 han dado lugar a una tercera capa de adsorbato en la zona central del poro. En ella se sitúa el 17% de las moléculas, que tienden a orientarse más paralelas a las paredes del poro ( $70^\circ$ ) que las moléculas situadas en la zona central del poro H13.2. Un 71% de las moléculas se encuentra en las capas adsorbidas sobre las paredes del poro, con orientación paralela. El resto de las moléculas, un 12%, no se asignan claramente a ninguna capa. Presentan una orientación aleatoria, con un ángulo de aproximadamente  $50^\circ$ . Esta elevada proporción de moléculas orientadas al azar hace que la eficiencia de empaquetamiento en H14.0 no sea muy alta.

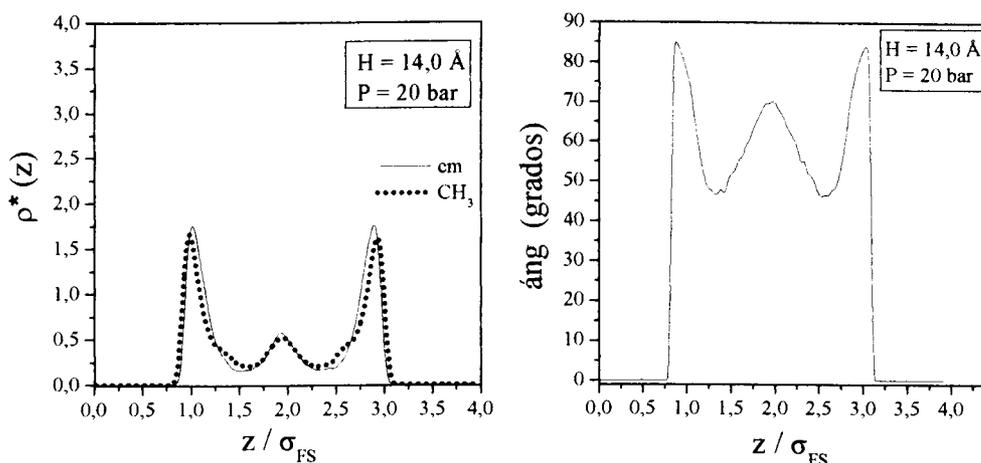
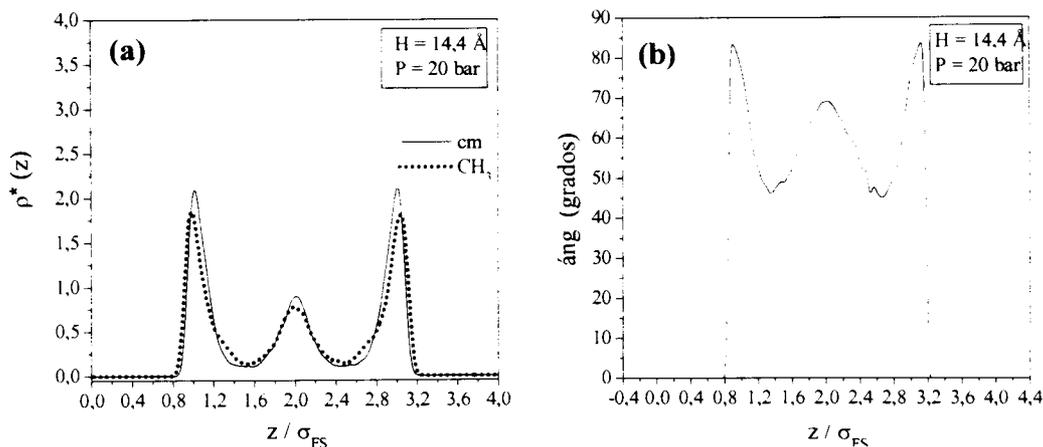


Figura 5.8 Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H14.0.

En la *Figura 5.9* se muestran los resultados correspondientes al poro H14.4. El porcentaje de moléculas no asignadas claramente a una capa, un 5%, es menor que en H14.0, ya que han pasado a formar parte de la capa de adsorbato central, en la que la proporción de moléculas ha aumentado de un 17% a un 25%. Al igual que en H14.0, las moléculas de la capa central tienden a orientarse paralelamente a las paredes del poro, mientras que las moléculas no asignadas a ninguna de las capas presentan una orientación al azar. De esta forma, el aumento de la proporción de moléculas paralelas a las paredes del poro da lugar a una configuración más ordenada, que permite una elevada eficiencia de empaquetamiento.



**Figura 5.9** Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H14.4.

En la *Figura 5.10* se muestran los resultados correspondientes al poro H16.8. El perfil de densidad de centros de masas indica que existen tres capas adsorbidas, pero el porcentaje de moléculas no asignadas claramente a una capa ha aumentado respecto de H14.4, pues es de un 11%. El perfil de ángulos ha pasado de tener uno a dos picos centrales, y el perfil de densidad de CH<sub>3</sub> presenta dos hombros en la parte interna de los dos picos correspondientes a las capas adsorbidas sobre las paredes. Estos dos hechos parecen indicar que, para un poro de ancho ligeramente superior, se formará una cuarta capa de adsorbato.

Esto puede relacionarse con lo observado para H13.2 (ver *Figura 5.7*), ya que, en ambos casos, las moléculas presentan la orientación correspondiente a una configuración con una capa de adsorbato más de las que realmente existen en el poro.

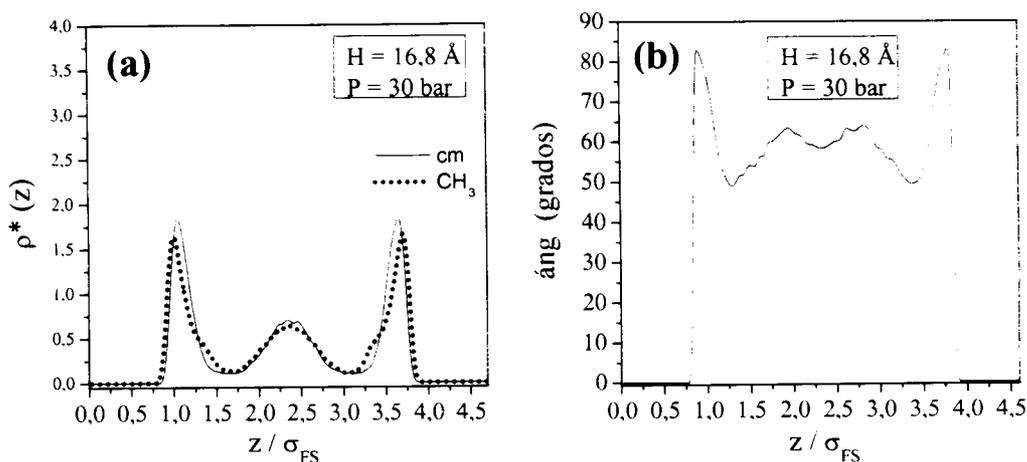


Figura 5.10 Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H16.8.

### 5.3.4 Configuración de cuatro capas

En la *Figura 5.11* se muestran los resultados correspondientes al poro H18.9. En el perfil de densidad de centros de masas el pico central que aparece en el perfil de H16.8 (*Figura 5.10.a*) ha dado lugar a dos picos bien definidos, que corresponden a dos capas de adsorbato en la zona central del poro. En estas capas se sitúa un 39% de las moléculas. Un 55% de ellas forma parte de una de las dos capas adsorbidas sobre las paredes del poro, con una orientación paralela, al igual que en los casos anteriores. De esta forma, sólo un 6% de las moléculas, las que no se asignan claramente a una de las capas, presentan una orientación aleatoria, lo que da lugar a una configuración con un bajo grado de desorden, que permite una elevada eficiencia de empaquetamiento.

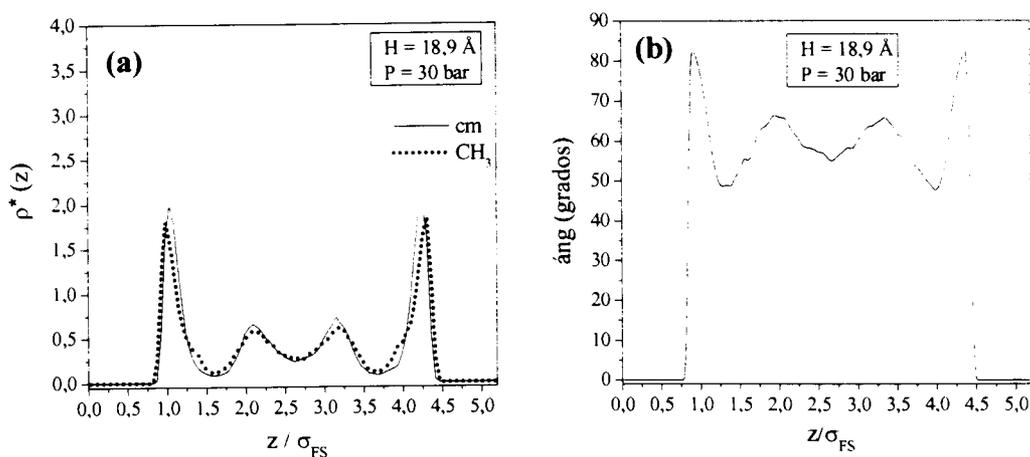


Figura 5.11 Perfiles de densidad (a) y ángulos (b) para el poro H18.9.



### 5.3.5 Efecto del tamaño de poro

Además de la diferente configuración en cuanto a número de capas y orientación de las moléculas analizada en apartados anteriores, se ha estudiado el efecto del tamaño de poro en otro tipo de magnitudes.

En la *Tabla 5.5* se recogen, para los poros en los que hay una o dos capas adsorbidas (una capa sobre cada pared del poro), los valores de densidad máxima del adsorbato, tanto de centros de masas como de grupos CH<sub>3</sub>, junto con los ángulos promedio de las moléculas que se encuentran en la zona próxima a la pared y en el centro del poro. Para los poros con tres o cuatro capas adsorbidas, se muestra en la *Tabla 5.6* la densidad de centros de masas correspondiente a las capas adsorbidas sobre las paredes del poro y a las capas centrales, así como el ángulo promedio en cada una.

La densidad máxima se refiere a los máximos de los perfiles de densidad mostrados en apartados anteriores. Los poros con una o dos capas de adsorbato tienen un único valor de densidad máxima. En el caso de los poros con tres o cuatro capas de adsorbato, se muestran dos valores de densidad de centros de masas; el mayor corresponde a la capa adsorbida sobre las paredes del poro, y el menor se refiere a los picos del perfil de densidad correspondientes a las capas de adsorbato centrales.

Todos los valores se han tomado a la presión a la que se satura cada poro.

**Tabla 5.5 Densidad máxima de adsorbato (centros de masas y grupos CH<sub>3</sub>) y ángulos promedio en los poros con una o dos capas adsorbidas**

H (Å)	Densidad máx. (moléc/V*)		ángulo (grados)	
	$\rho^*_{cm}$	$\rho^*_{CH_3}$	zona próxima a la pared	zona central del poro
7,0	5,66	3,98	87	82
7,5	3,85	2,40	87	76
7,9	2,90	1,53	88	67
8,3	2,55	1,33	85	53
8,7	1,83	1,11	85	46
9,5	0,92	1,02	85	40
9,9	1,49	1,44	86	39
10,3	2,57	2,16	86	42
10,7	2,85	2,29	90	42
11,5	2,27	1,87	85	50
12,0	2,03	1,74	87	48
13,0	1,62	1,19	85	65
13,2	1,61	1,61	85	66

Tabla 5.6 Densidad máxima de adsorbato (centros de masas) y ángulos promedio en los poros con tres o cuatro capas adsorbidas

H (Å)	$\rho^*_{CM}$ (moléc/V*)		ángulo (grados)	
	zona próxima a la pared	zona central del poro	zona próxima a la pared	zona central del poro
14,0	1,81	0,58	86	69
14,4	2,19	0,91	84	69
16,0	1,92	0,86	85	62
16,8	1,88	0,71	85	58
18,0	1,97	0,52	84	65
18,9	2,01	0,66	84	66

Como parte del estudio de la relación que existe entre la densidad en el interior del poro y la configuración de las moléculas de adsorbato, se representa en la *Figura 5.12* la densidad máxima de centros de masas frente al tamaño de poro. En los poros con tres o cuatro capas adsorbidas, se ha tomado el valor de densidad máxima correspondiente a la capa adsorbida sobre las paredes del sólido. En el eje superior se representa el tamaño real de poro (calculado a partir de  $h_{box}$  aplicando la *ecuación 4.12*) en unidades de  $\sigma_{FF}$ .

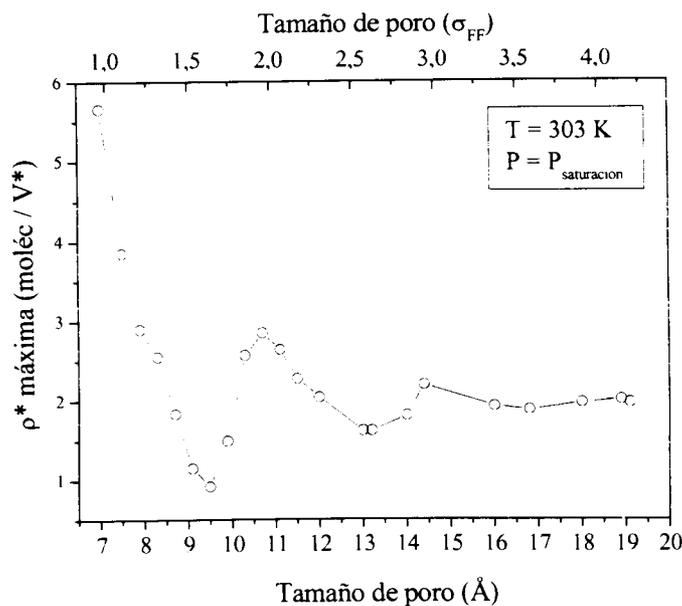


Figura 5.12 Variación de la densidad máxima de centros de masas con el tamaño de poro.

Se observa una oscilación en la densidad máxima de centros de masas similar a la que se recoge en la bibliografía para otras moléculas lineales como el etileno [Do, D. y Do, H., 2004]. Esta tendencia se puede explicar en términos de eficiencia de llenado de poro o factores de empaquetamiento del adsorbato. Como se ha visto al realizar la descripción de la configuración de las moléculas en el interior del poro, una densidad elevada es consecuencia de una configuración



con un alto grado de empaquetamiento de las moléculas, mientras que un mayor desorden molecular da lugar a densidades menores.

Como conclusión, se puede decir que el tamaño de poro influye en la configuración de las moléculas de etano en su interior. En los poros más pequeños (H7.0-H14.0) la densidad de la capa adsorbida sobre las paredes del sólido cambia significativamente con el tamaño de poro (ver *Figura 5.12*). A partir de H14.0, el efecto del tamaño de poro se observa principalmente en las capas de adsorbato centrales. El incremento de tamaño de poro de 14,0 Å a 18,9 Å (H14.0 a H18.9) supone la aparición de una nueva capa de adsorbato en la zona central del poro; sin embargo la densidad de la capa adsorbida sobre las paredes apenas varía.

En todos los casos se ha visto que las moléculas que se encuentran en alguna de las capas tienden a orientarse paralelamente a las paredes del poro, mientras que las moléculas no asignadas claramente a una capa presentan una orientación aleatoria.

La densidad en el interior del poro está directamente relacionada con la configuración de las moléculas, ya que esta configuración determina la eficiencia de empaquetamiento del adsorbato. La configuración paralela permite un empaquetamiento eficiente de las moléculas, por lo que los poros en los que predomina esta orientación, presentan densidades elevadas. Las configuraciones en las que existe un mayor grado de desorden, es decir, en las que hay más moléculas con una orientación aleatoria, dan lugar a empaquetamientos menos eficientes, por lo que los poros con estas configuraciones presentan densidades inferiores.

En cuanto a las transiciones entre distintos números de capas, se ha observado que en los poros de tamaño ligeramente inferior al poro en el que aparece la nueva capa, se produce un aumento de la proporción de moléculas situadas en la zona central del poro, así como un cambio en la forma del perfil de ángulos y la aparición de dos hombros en el perfil de densidad de grupos  $\text{CH}_3$ . Todo ello parece indicar que está teniendo lugar una reorganización molecular para dar lugar a una nueva capa de adsorbato en el interior del poro.

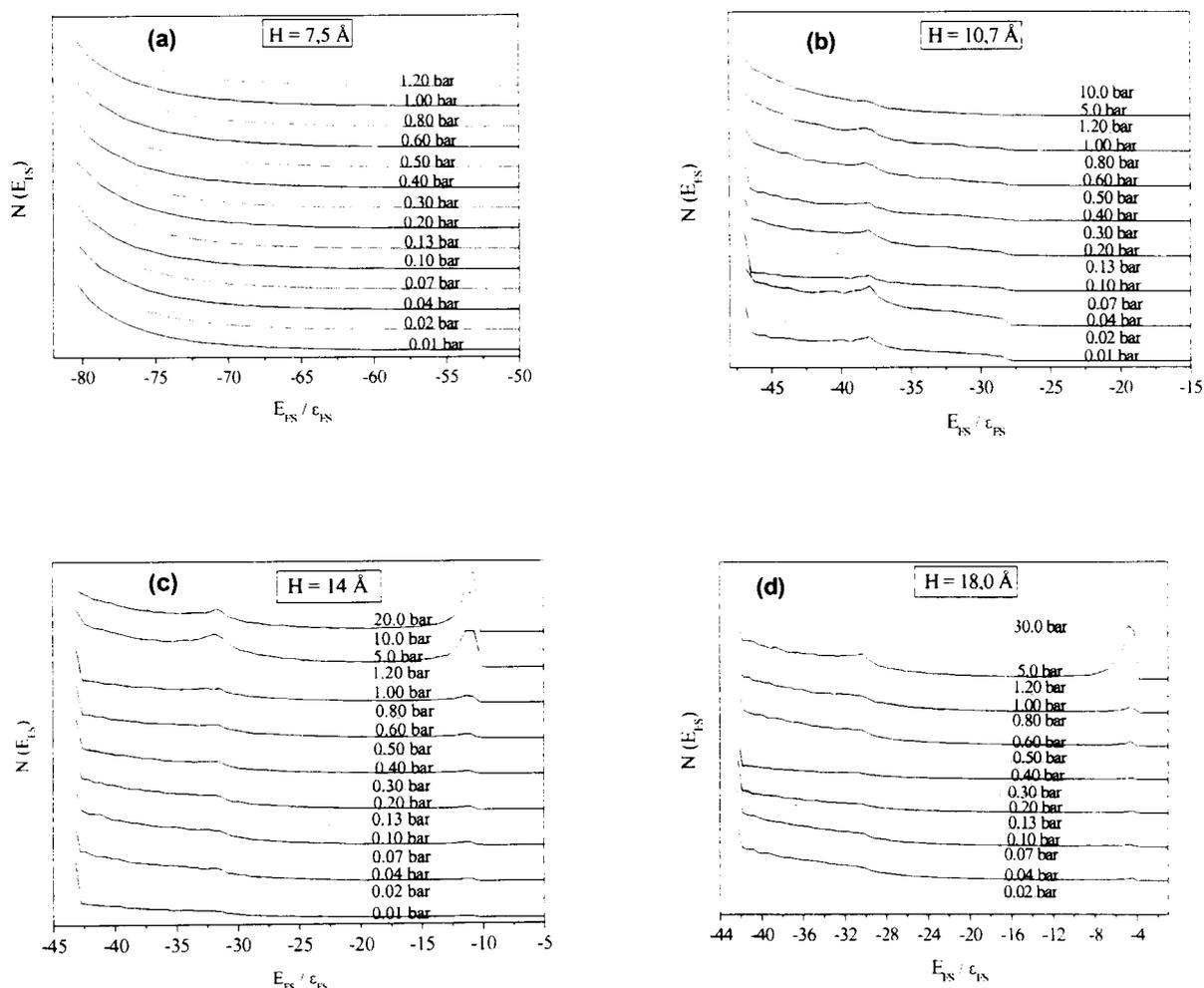
## 5.4 DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA

Las funciones de distribución de energía representan el número de moléculas del sistema que poseen una determinada energía de interacción con el sólido ( $E_{FS}$ ). Estas funciones proporcionan información sobre el estado energético del sistema. La energía de interacción fluido-sólido depende de la distancia entre la molécula de adsorbato y las paredes del poro, por lo que, en el caso de moléculas esféricas, los máximos de la función de distribución de energía están directamente relacionados con el número de capas adsorbidas.

Sin embargo, esta relación no es tan directa en el caso de moléculas lineales. En este caso, la energía de interacción de cada molécula con el sólido se calcula como la suma de la energía de interacción fluido-sólido de cada uno de los grupos  $CH_3$  que la componen, que depende de la distancia del grupo  $CH_3$  a cada pared del poro. Por tanto, la energía de interacción fluido-sólido de una molécula depende de la posición de su centro de masas y de su orientación. De esta forma, dos moléculas cuyo centro de masas esté a la misma distancia de las paredes no tendrán necesariamente la misma energía  $E_{FS}$ ; y un mismo valor de  $E_{FS}$  para dos moléculas no implica que sus centros de masas se encuentren a la misma distancia de las paredes del poro. Esto influye en la forma de las funciones de distribución de energía de las moléculas lineales, en las que los picos no están tan definidos como en el caso de las moléculas esféricas, sino que existen moléculas con todos los valores de  $E_{FS}$  posibles, con picos poco pronunciados correspondientes a los valores de  $E_{FS}$  predominantes.

En este apartado se utilizarán los perfiles de energía para conocer la intensidad de la interacción fluido-sólido de las moléculas de adsorbato situadas en cada capa. En la *Figura 5.13* se muestran los perfiles de energía correspondientes a los poros H7.5, H10.7, H14.0 y H18.0. En el eje de abscisas se representan los valores de  $E_{FS}$  en unidades reducidas, y en el eje de ordenadas, el número de moléculas con cada valor de  $E_{FS}$ .

Todos los perfiles de energía presentan máximo en la parte inicial, correspondiente a la energía de interacción fluido-sólido de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro. En los poros H14.0 y H18.0 aparece un segundo pico, que corresponde a las capas de adsorbato que se forman en la zona central del poro a elevadas presiones. Se puede apreciar que el segundo pico aparece a valores de  $E_{FS}$  menores en valor absoluto, lo que indica que la interacción con el sólido de las moléculas situadas en las capas centrales es más débil que la de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro.



**Figura 5.13** Perfiles de energía.

(a) H7.5 (b) H10.7 (c) H14.0 (d) H18.0

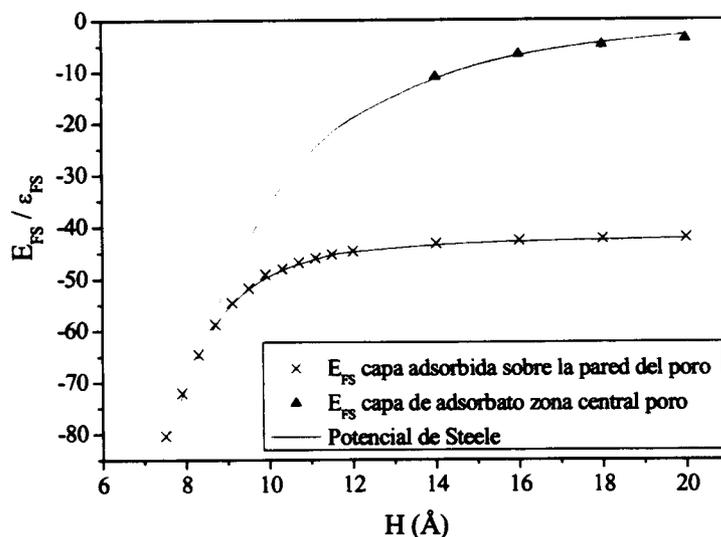
En la *Figura 5.14* se representan los valores de  $E_{FS}$  correspondientes a los picos de las funciones de distribución de energía de cada ancho de poro estudiado. En los poros con una o dos capas adsorbidas se ha representado el valor de  $E_{FS}$  correspondiente al único pico de la función de distribución de energía, mientras que en los poros con tres o cuatro capas adsorbidas se han tomado los valores de  $E_{FS}$  del primer pico (capas adsorbidas sobre las paredes del poro) y del segundo pico (capas de adsorbato en la zona central del poro).

Se puede apreciar que la intensidad de la interacción fluido-sólido es mayor ( $E_{FS}$  mayor en valor absoluto) en los poros más pequeños. Esto se debe a que, como se observa en la *Figura 3.5*, en la que se representa el potencial de Steele, en estos poros se produce un solapamiento de los potenciales de las dos paredes que forman el poro, dando lugar a un pozo de energía potencial de

mayor profundidad. El desplazamiento del valor de  $E_{FS}$  predominante a valores de energía mayores (menores en valor absoluto) en estos poros según aumenta su tamaño está relacionado con el aumento del mínimo de energía de interacción predicho por el potencial de Steele.

Los poros de mayor tamaño (H14.0-H20.0) sólo se diferencian, en términos energéticos, en la  $E_{FS}$  correspondiente a las capas de adsorbato que se forman en la zona central del poro a elevadas presiones (segundo pico de las funciones de distribución de energía), ya que la  $E_{FS}$  de las moléculas adsorbidas sobre la pared no varía.

En trazo continuo se representan los valores de energía de interacción fluido-sólido correspondientes al mínimo y al punto medio del potencial de Steele, que constituyen los límites del campo de potencial disponible para las moléculas. Se observa que este campo de potencial no se ocupa completamente hasta que no aparece la tercera capa de adsorbato.



**Figura 5.14** Energía de interacción fluido-sólido en cada tamaño de poro y comparación con el potencial de Steele.

## 5.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La integración del perfil de densidad de centros de masas permite conocer la cantidad total de adsorbato en el interior del poro. Realizando esta operación con los datos obtenidos a diferentes presiones para un mismo ancho de poro se obtienen las isotermas de adsorción.

Se han obtenido 16 isotermas de adsorción de etano en carbón activo para un intervalo de tamaños de poro desde 7,5 Å hasta 20,0 Å a 303 K. Los valores de los tamaños de poro para los que se han llevado a cabo las simulaciones se recogen en la *Tabla 5.3*. Para cada tamaño de poro se han obtenido datos de equilibrio desde 0,01 bar hasta la presión a la que el poro se satura. En el caso de los poros más pequeños (H7.5-H9.1), debido a la fuerte interacción fluido-sólido, la cantidad adsorbida a 0,01 bar es ya elevada, por lo que se han realizado simulaciones a presiones inferiores (hasta  $1 \cdot 10^{-4}$  bar) para tener una mejor descripción de la forma de la isoterma en el límite de  $P \rightarrow 0$ .

Se han representado las isotermas de exceso, que son las utilizadas para comparar las isotermas obtenidas por simulación con isotermas experimentales, calculando la cantidad adsorbida de exceso a partir de la cantidad absoluta obtenida mediante simulación (*Ec. 4.19*).

La cantidad de adsorbato retenido en un poro depende de dos factores:

- a) La energía de interacción fluido-sólido. La interacción de las moléculas de adsorbato con el sólido es más intensa en los poros de pequeño tamaño, puesto que el valor de la energía de interacción fluido-sólido es menor (*Figura 3.5*, potencial de Steele).
- b) Volumen disponible. Los poros de mayor ancho pueden albergar mayor cantidad de adsorbato.

En la *Figura 5.15* se muestran las isotermas hasta una presión de 1,2 bar, que es la presión a la que se saturan los poros más pequeños.

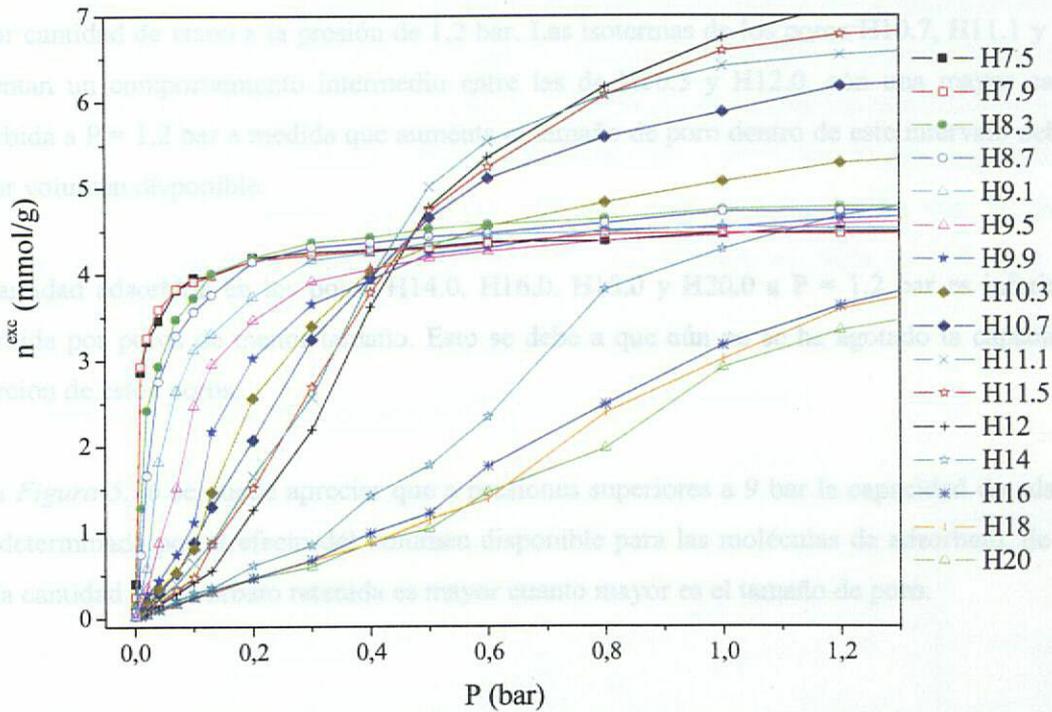


Figura 5.15. Isotermas de adsorção de etano a 303 K hasta la presión de saturación de los poros de menor tamaño (P = 1,2 bar).

A baixas pressões, os poros de menor ancho apresentam maior capacidade de adsorção devido a la mayor intensidad de la interacción fluido-sólido. En la *Figura 3.5*, en la que se representa el potencial de Steele, se puede apreciar que en los poros de menor tamaño el solapamiento de los potenciales de interacción de las dos paredes del sólido adsorbente da lugar a un pozo de energía potencial de mayor profundidad. Para el resto de poros, las curvas de energía potencial tienen dos mínimos cuyo valor de energía aumenta con el aumento del ancho de poro, disminuyendo por tanto la cantidad adsorbida a bajas presiones.

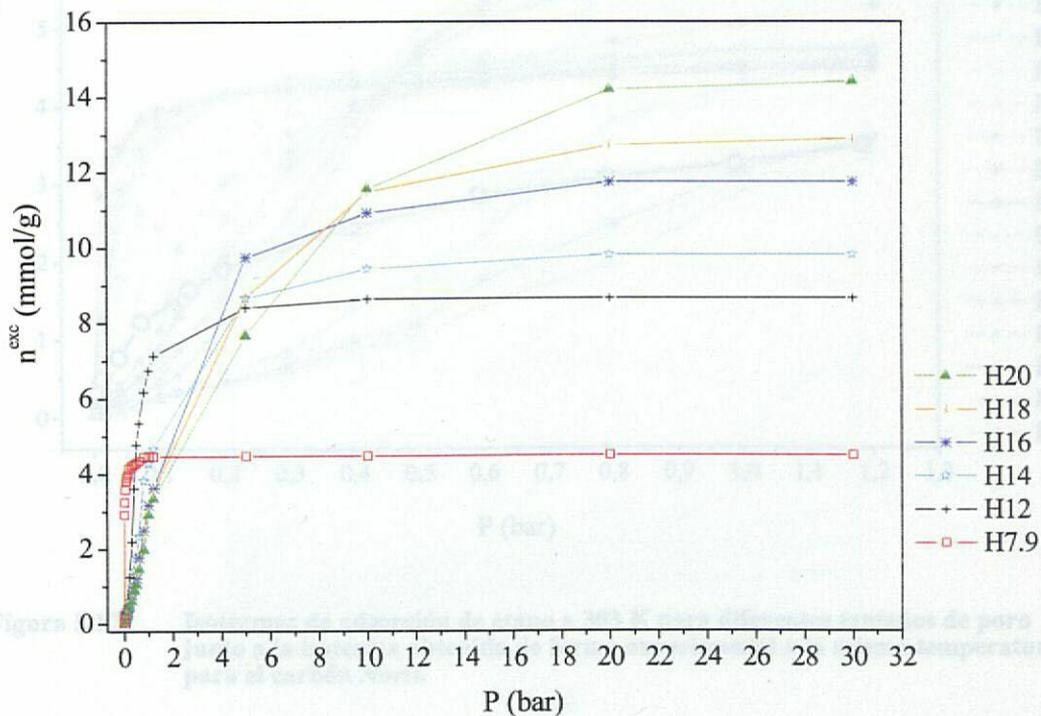
En las isotermas de los poros de tamaños comprendidos entre H7.5 y H9.9 se aprecia un rápido aumento de la cantidad de etano adsorbida a presiones bajas para alcanzar un máximo correspondiente a la presión a la que se satura el poro. Los tamaños de poro intermedios presentan un comportamiento similar, con un descenso de la cantidad adsorbida a bajas presiones a medida que aumenta el tamaño de poro en este intervalo.

Esta tendencia se mantiene hasta una presión de 0,45 bar, a partir de la cual predomina el efecto del volumen disponible para la adsorción, de forma que son los poros de mayor tamaño los que presentan mayor capacidad de adsorción. El poro H10.3 es el poro más pequeño del intervalo

estudiado para el que la cantidad adsorbida a presiones altas es mayor debido al mayor volumen disponible. La isoterma correspondiente a H12.0 indica que este es el poro en el que se adsorbe una mayor cantidad de etano a la presión de 1,2 bar. Las isotermas de los poros H10.7, H11.1 y H11.5 presentan un comportamiento intermedio entre las de H10.3 y H12.0, con una mayor cantidad adsorbida a  $P = 1,2$  bar a medida que aumenta el tamaño de poro dentro de este intervalo debido al mayor volumen disponible.

La cantidad adsorbida en los poros H14.0, H16.0, H18.0 y H20.0 a  $P = 1,2$  bar es inferior a la adsorbida por poros de menor tamaño. Esto se debe a que aún no se ha agotado la capacidad de adsorción de estos poros.

En la *Figura 5.16* se puede apreciar que a presiones superiores a 9 bar la capacidad de adsorción está determinada por el efecto del volumen disponible para las moléculas de adsorbato, de forma que la cantidad de adsorbato retenida es mayor cuanto mayor es el tamaño de poro.

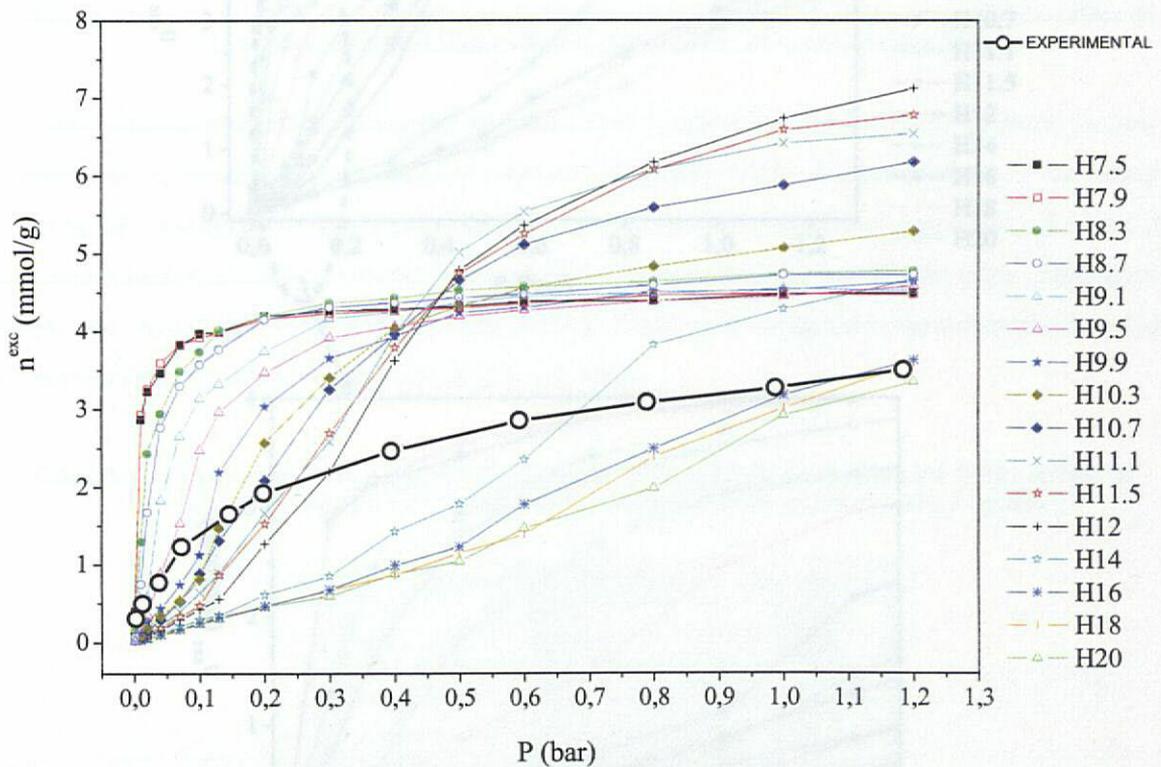


**Figura 5.16.** Isotermas de adsorción de etano a 303 K hasta la presión a la que todos los poros están saturados ( $P = 30$  bar).

### 5.5.1 Comparación con resultados experimentales

En este apartado se van a comparar las isothermas de adsorción de etano a 303 K obtenidas mediante simulación molecular con la isoterma obtenida de forma experimental a la misma temperatura en un carbón activo *Norit* [Qiao, S. y col., 2000]. La distribución de tamaños de poro de este material indica que sus poros tienen tamaños comprendidos entre 8 Å y 16 Å, por lo que se las isothermas obtenidas mediante simulación que se han utilizado para la comparación con la isoterma experimental son las correspondientes al intervalo de tamaños de poro de 7.5 Å a 20 Å (H7.5-H20.0).

Los resultados se muestran en la *Figura 5.17*.



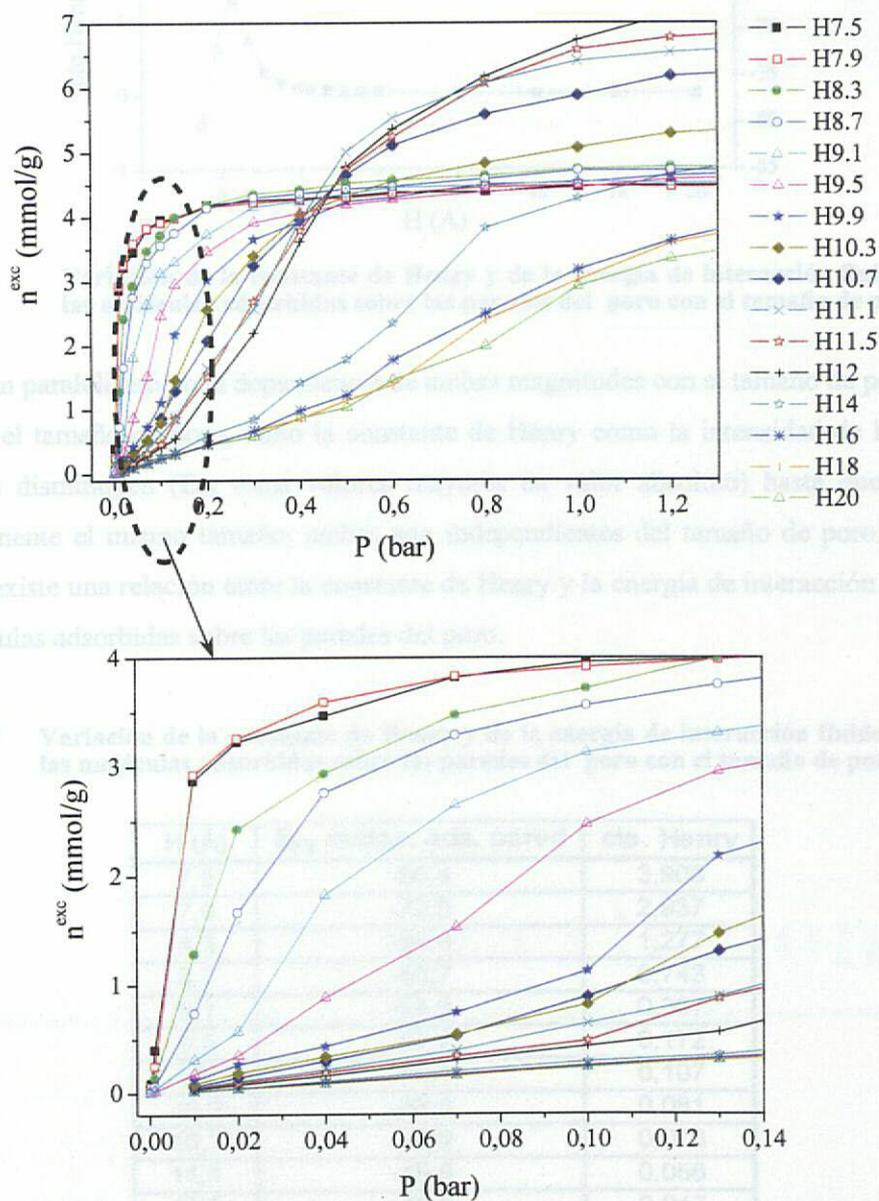
**Figura 5.17.** Isothermas de adsorción de etano a 303 K para diferentes tamaños de poro junto a la isoterma obtenida de forma experimental a la misma temperatura para el carbón *Norit*.

De forma cualitativa se puede decir que los resultados de simulación son comparables con los datos experimentales.

En la *Figura 5.19* se representa la constante de Henry para los valores de la energía de interacción fluido-sólido,  $E_{ps}$ , de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro, correspondientes al primer de los puros de las partes de energía (ver el *Figura 5.14*). Los valores representados se muestran en el *Tabla 5.2*.

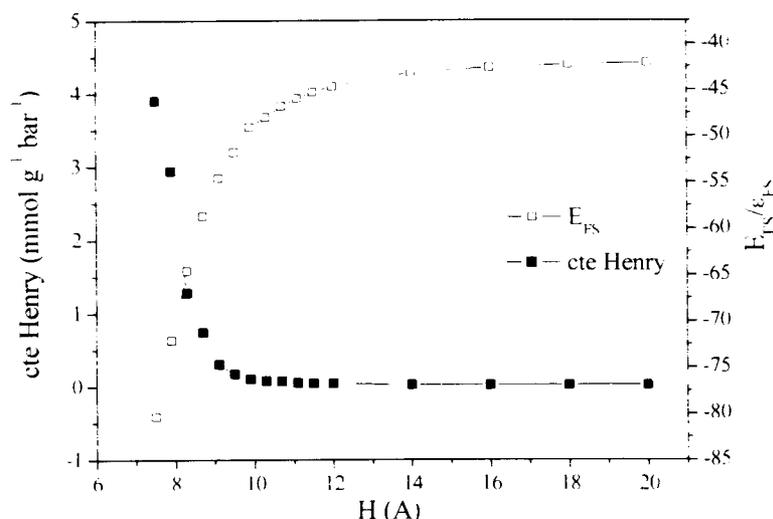
### 5.5.2 Efecto del tamaño de poro en la constante de Henry

A partir de las isothermas obtenidas mediante simulación se ha calculado la constante de Henry como la pendiente del tramo lineal de la isoterma (a presiones bajas). En la *Figura 5.18* se aprecia que la constante de Henry (la pendiente) disminuye a medida que aumenta el tamaño de poro.



**Figura 5.18** Evolución de la constante de Henry al variar el tamaño de poro.

En la *Figura 5.19* se representa la constante de Henry junto con los valores de la energía de interacción fluido-sólido,  $E_{FS}$ , de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro, correspondientes al primero de los picos de los perfiles de energía (curva inferior de la *Figura 5.14*). Los valores representados se recogen en la *Tabla 5.7*.



**Figura 5.19** Variación de la constante de Henry y de la energía de interacción fluido-sólido de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro con el tamaño de poro.

Se observa un paralelismo en la dependencia de ambas magnitudes con el tamaño de poro, ya que, al aumentar el tamaño de poro, tanto la constante de Henry como la intensidad de la interacción fluido-sólido disminuyen ( $E_{FS}$  toma valores mayores en valor absoluto) hasta que, a partir de aproximadamente el mismo tamaño, ambas son independientes del tamaño de poro. Esto parece indicar que existe una relación entre la constante de Henry y la energía de interacción fluido-sólido de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro.

**Tabla 5.7** Variación de la constante de Henry y de la energía de interacción fluido-sólido de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro con el tamaño de poro.

H (Å)	$E_{FS}$ moléc. ads. pared	cte. Henry
7,5	-80,4	3,903
7,9	-72,0	2,937
8,3	-64,6	1,277
8,7	-58,7	0,743
9,1	-54,6	0,307
9,5	-51,7	0,172
9,9	-49,1	0,107
10,3	-48,0	0,081
10,7	-46,8	0,076
11,1	-45,9	0,056
11,5	-45,2	0,047
12,0	-44,6	0,043
14,0	-43,1	0,029
16,0	-42,6	0,024
18,0	-42,3	0,023
20,0	-42,1	0,023



## 6. Conclusiones

---

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo fin de carrera se ha estudiado el equilibrio de adsorción de moléculas lineales en carbón. Para ello se ha desarrollado una herramienta de cálculo basada en el método de Monte Carlo en un colectivo gran canónico (GCMC), que se ha validado realizando la comparación de los datos obtenidos mediante simulación molecular para el sistema etileno + negro de humo con datos experimentales. Posteriormente se ha estudiado mediante simulación el equilibrio de adsorción de etano en carbón activo. Se pueden extraer las siguientes conclusiones:

### SISTEMA ETILENO + NEGRO DE HUMO

1. La isoterma de etileno obtenida mediante simulación molecular reproduce aceptablemente la isoterma experimental.
2. Los parámetros de Lennard-Jones utilizados en la simulación influyen en forma de la isoterma obtenida. El parámetro  $\epsilon$  afecta principalmente a la cantidad adsorbida a presiones bajas.

### SISTEMA ETANO + CARBÓN ACTIVO

3. En los poros de tamaño inferior o igual a 13,2 Å hay una capa de adsorbato en la zona central del poro, o una capa sobre cada una de las paredes si el tamaño de poro es suficiente. En los poros de mayor tamaño, a presiones elevadas, aparecen, además de la monocapa sobre cada pared, capas de adsorbato en la zona intermedia. Aparece primero una capa intermedia, y, cuando el ancho es suficiente, dos capas intermedias.
4. La configuración de las moléculas de adsorbato en el interior del poro depende del tamaño de éste. En los poros más pequeños (H7.0-H14.0), el tamaño de poro afecta a la densidad de la monocapa adsorbida sobre las paredes del sólido, mientras que en los poros más grandes el tamaño de poro influye principalmente en la configuración de las capas de adsorbato que aparecen en la zona central, ya que la densidad de la monocapa apenas varía.
5. Las moléculas de adsorbato que se encuentran en las capas adsorbidas sobre las paredes o en las capas centrales, tienden a orientarse paralelamente a las paredes del poro. Las moléculas que no se asignan claramente a una capa presentan una orientación aleatoria.



6. La densidad en el interior del poro depende, entre otros factores, de la configuración de las moléculas de adsorbato, ya que determina el grado de empaquetamiento de las moléculas. La configuración paralela permite un empaquetamiento eficiente de las moléculas, por lo que, los poros en los que predomina esta orientación, presentan densidades elevadas. Las configuraciones en las que existe un mayor grado de desorden molecular, dan lugar a empaquetamientos menos eficientes, por lo que los poros en los que las moléculas adoptan esta configuración presentan densidades inferiores.
7. En la transición de dos a tres capas de adsorbato, las moléculas presentan una orientación propia de una configuración de tres capas en poros de tamaño ligeramente inferior a aquel en el que aparece la tercera capa. Esto ocurre también en la transición de tres a cuatro capas de adsorbato.
8. La interacción fluido-sólido de las moléculas adsorbidas sobre las paredes del poro es más intensa en los poros de menor tamaño, y disminuye, en estos poros, a medida que aumenta el tamaño de poro. Los poros de mayor tamaño, en términos energéticos, sólo se diferencian en la energía de interacción fluido-sólido de las moléculas de adsorbato que se encuentran en las capas centrales (segundo pico de la función de distribución de energía).
9. A presiones bajas la adsorción está más favorecida en poros de pequeño tamaño, porque en ellos la interacción fluido-sólido es más intensa. A presiones elevadas, los poros de mayor tamaño presentan mayor capacidad de adsorción debido a que tienen más volumen disponible para las moléculas de adsorbato.
10. Los resultados obtenidos mediante simulación molecular para la adsorción de etano en carbón activo son comparables con los resultados experimentales.

## **7. Bibliografía**

---

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Allen, M.P.; Tildesley, D.J. **Computer simulation of liquids**, ed. Oxford University Press, Oxford, 1989.

Andrés, J.; Beltrán, J. **Química teórica y computacional**, Colección Ciencias Experimentales, 2000.

Bertrán, J.; Núñez, J. **Química física**, Ed. Ariel, Barcelona, 2002.

Blas, F.; Vega, L.F.; Gubbins, K.E. **Modelling new adsorbents for ethylene / ethane separations by adsorption via  $\pi$ -complexation** (1998) Fluid-Phase Equilibria, 150-151, 117-124.

Cracknell, R.; Nicholson, D. **Grand Canonical Monte Carlo Study of Lennard-Jones mixtures in Slit Pores, part 3: Mixtures of two centre ethane with methane** (1994) Molecular Simulation, 13, 161-175.

Directiva 2001/81/CE, de 23 de octubre de 2001, del Parlamento Europeo sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

Do, D.D.; Do, H.D. **Adsorption of Ethylene on Graphitized Thermal Carbon Black and in Slit Pores: A Computer Simulation Study** (2004) Langmuir, 20, 7103-7116.

Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T.; Krishna, R.; Maesen, T.; Beerdsen, E.; Smit, B. **Force Field Parametrization through Fitting on Inflection Points in Isotherms** (2004) Physical Review Letters, Vol. 93, Number 8.

Esgueva, P.P; Calleja, G.; Coto, B.; Morales-Cas, A.M. Estudio de la adsorción de metano en carbón activo en un colectivo gran canónico (2003), trabajo fin de carrera, Universidad Rey Juan Carlos.

Evans, R.; Tarazona, P. **Theory of condensation in narrow capillaries** (1984) Phys. Rev. Lett. 52, 557-560.



Frenkel, D.; Smit, B.: **Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications.** Ed. Academic Press, 2ª ed., Londres, 2002.

Godish, T. **Air Quality**, CRC Lewis Publishers, 2004.

Gubbins, K. **The Future of Thermodynamics** (1989) Chemical Engineering Progress, 38-49.

Martin, M., Siepmann, J. **Transferable potentials for phase equilibria. United-atom description of *n*-alkanes** (1998) Journal of Physical Chemistry B, 102, 2569-2577.

Martín, J.; Coto, B. Morales-Cas, A.M. Simulación de la adsorción de hidrógeno + metano en carbón activo (2004), trabajo fin de carrera, Universidad Rey Juan Carlos.

Metropolis, N.; Rosebluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.N.; Teller, E. **Equation of state calculations by fast computing machines** (1953) J. Chem. Phys.

Morales-Cas, A.M., Tesis Doctoral URJC (en realización).

Mycock, J.; McKenna, F.; Theodore, L. **Handbook of air pollution control engineering and technology**, CRC Press Inc., 1995.

Myers, A.L.; Mouson, P.A. **Adsorption in porous materials at high pressure: theory and experiment** (2002) Langmuir 18 (26), 10261-10273.

Neimark, A.A.; Ravikovitch, P.I. **Calibration of pore volume in adsorption experiments and theoretical models** (1997) Langmuir, 13, 5148-5160.

Resolución de la Secretaría General de Medio Ambiente, de 11 de septiembre de 2003, sobre el Programa nacional de reducción progresiva de emisiones de COVs, NOx, SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

Rodríguez Renuncio, J.A.; Ruíz, J.J.; Urieta, J.S. **Termodinámica química**, Ed. Síntesis, 2ª ed., Madrid, 2000.

Rosa-Brusin, M. **Procesos para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles**, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, 1997.

Siperstein, F.R.; Bladé, M. **GCMC simulation of N<sub>2</sub> in porous carbons**, Libro de Abstract de la XXIX Reunión Ibérica de Adsorción, p.131, septiembre 2004.

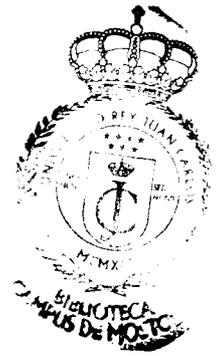
Steele, W.A.; Halsey, G.D.J. **The interaction of rare gas atoms with surfaces** (1954), Journal of Chemical Physics, 22, 979-985.

Qiao, S.; Wang, K.; Hu, X. **Study of Binary Adsorption Equilibrium of Hydrocarbons in Activated Carbon Using Micropore Size Distribution** (2000) Langmuir, 16, 5130-5136.

## **8. Anexos**

---

## 8. ANEXOS



## ANEXO I: PROGRAMACIÓN DESARROLLADA

a) Rotación de moléculas

```

SUBROUTINE ROTAR (nloc,n,DELTV,DELTW,ipmov,RMAX)
c*****
c**
c**          PRINCIPALES VARIABLES:          **
c** REAL    TEMP          temperatura          **
c** REAL    rx,ry,rz      coordenadas de las unidades A y B de las moléculas **
c** REAL    cmx,cmy,cmz   coordenadas de los centros de masas de las moléculas **
c** REAL    disenlc      distancia de enlace          **
c** REAL    ux,uy,uz      coordenadas de los vectores de posición de las moléculas **
c** REAL    V            energía potencial de interacción fluido-fluido          **
c** REAL    Vs           energía potencial de interacción fluido-sólido          **
c** REAL    deltv        cambio energético debido al movimiento de rotación          **
c** INTEGER  N           número de moléculas          **
c*****
c**          DECLARACIÓN DE VARIABLES          **
INTEGER    nrou,nrouA,nrouB
REAL*8     Vold,Vsold,wold,Vnew,Vsnew, wnew,VoldB,VsoldB,woldB,
           VoldA,VsoldA,woldA,deltV,deltW,deltVB,VnewB,VsnewB,wnewB,
           VnewA,VsnewA,WnewA
REAL       rxaold,ryaold,rzaold,rxbold,rybold,rzbold,cmxold,cmyold,
           cmzold,rxbnew,rybnew,rzbnew,modUnew,uxold,uyold,uzold,
           uxnew,uynew,uznew,vnx,vny,vnz,unxnew,unynew,unznew,resta
c*****
           rotate=.false.
           IF (n.eq. 0) RETURN
           i = locate(nloc)
c----- Coordenadas iniciales de la unidad A de la molecula i-----
           RXAOLD = RX(1,i)
           RYAOLD = RY(1,i)
           RZAOLD = RZ(1,i)
c-----Coordenadas iniciales de la unidad B de la molecula i-----
           RXBOLD = RX(2,i)
           RYBOLD = RY(2,i)

```

RZBOLD = RZ(2,i)

**c--Modificación de las condiciones periódicas de contorno respecto de las moléculas esféricas-**

```

IF ((abs(RXAOLD-RXBOLD) .ge.1.05*disenlc) .AND.
+   (abs(RYAOLD-RYBOLD) .ge.1.05*disenlc)) THEN
  IF (RXBOLD.lt.RXAOLD) THEN
    RXBOLD=RXBOLD+box
  ELSE
    RXAOLD=RXAOLD+box
  END IF
  IF (RYBOLD.lt.RYAOLD) THEN
    RYBOLD=RYBOLD+box
  ELSE
    RYAOLD=RYAOLD+box
  END IF
ELSE IF (abs(RXAOLD-RXBOLD) .ge.1.05*disenlc) THEN
  IF (RXBOLD.lt.RXAOLD) THEN
    RXBOLD=RXBOLD+box
  ELSE
    RXAOLD=RXAOLD+box
  END IF
ELSE IF (abs(RYAOLD-RYBOLD) .ge.1.05*disenlc) THEN
  IF (RYBOLD.lt.RYAOLD) THEN
    RYBOLD=RYBOLD+box
  ELSE
    RYAOLD=RYAOLD+box
  END IF
END IF

```

**c-----Cálculo de las coordenadas del centro de masas-----**

```

CMXOLD = (RXAOLD+RXBOLD) * 0.5
CMYOLD = (RYAOLD+RYBOLD) * 0.5
CMZOLD = (RZAOLD+RZBOLD) * 0.5

```

**c-----Comprobación de que la distancia de enlace es la real-----**

```

resta = 0.
abold = 0.
abold=((RXBold-RXAold)*(RXBold-RXAold)+(RYBold-RYAold)*(RYBold-
+ RYAold)+(RZBold-RZAold)*(RZBold-RZAold))**0.5
resta=abs(abold-disenlc)
IF (resta.GE.1e-2) THEN
  STOP 'MOLECULA PARTIDA ANTES DE LA ROTACION'
END IF
resta = 0.
abold = 0.

```

**c-----Energía de la unidad A en la antigua configuración -----**

```

CALL ENERGY (nloc,n,RXAOLD,RYAOLD,RZAOLD,
+             VoldA,nrouA,VsOLDA,WOLDA,newtype,ipmov)

```

**c-----Energía de la unidad B en la antigua configuración -----**

```

CALL ENERGY (nloc,n,RXAOLD,RYAOLD,RZAOLD,
+             VoldA,nrouA,VsOLDA,WOLDA,newtype,ipmov)

```

```

Vold = VoldA + VoldB
VsOLD = VsOLDA + VsOLDB
WOLD = WOLDB + WOLDB

```

```

c*****

```

```

c**      GENERACIÓN DEL NUEVO VECTOR DE ORIENTACIÓN      **

```

```

c-----Antiguo vector de orientación -----

```

```

Uxold = RXBOLD - CMXOLD
Uyold = RYBOLD - CMYOLD
Uzold = RZBOLD - CMZOLD

```

```

c-----Vector unitario con orientación aleatoria -----

```

```

ransq = 2.
DO WHILE (ransq.ge.1)
  ran1 = 1.-2.*RANF(DUMMY)
  ran2 = 1.-2.*RANF(DUMMY)
  ransq = ran1*ran1+ran2*ran2

```

```

END DO

```

```

ranh = 2.*(1.-ransq)**0.5
vnx = ran1*ranh
vny = ran2*ranh
vnz = (1-2.*ransq)

```

```

c-----Nuevo vector de orientación y normalización -----

```

```

Uxnew = vnx*ROTMAX + Uxold
Uynew = vny*ROTMAX + Uyold
Uznew = vnz*ROTMAX + Uzold
modUNEW=(uxNEW*uxNEW+uyNEW*uyNEW+uzNEW*uzNEW)**0.5
unxNEW = uxNEW/ modUNEW
unyNEW = uyNEW/ modUNEW
unzNEW = uzNEW/ modUNEW

```

```

c--Nuevas coordenadas de la unidad B y aplicación de las condiciones periódicas de contorno-

```

```

RXBNEW = CMXOLD + unxNEW*disenlc*0.5
RYBNEW = CMYOLD + unyNEW*disenlc*0.5
RZBNEW = CMZOLD + unzNEW*disenlc*0.5
RXBNEW = RXBNEW - ANINT ( RXBNEW *boxinv)*box
RYBNEW = RYBNEW - ANINT ( RYBNEW *boxinv)*box
IF(.NOT.SOLIDO) RZBNEW = RZBNEW - ANINT ( RZBNEW *hboxinv)*hbox

```

```

c-----Energía de la unidad B en la nueva configuración -----

```

```

CALL ENERGY (nloc,n,RXBNEW,RYBNEW,RZBNEW,
+             VnewB,nrouB,VsNEWB,WNEWB,newtype,ipmov)
IF((.not.ovrlps).and.(.not.ovrlap).and.(abs(RZBNEW).lt.hbox2))
+ THEN

```

```

c--Nuevas coordenadas de la unidad A y aplicación de las condiciones periódicas de contorno-

```

```

RXANEW = CMXOLD - unxNEW*disenlc*0.5
RYANEW = CMYOLD - unyNEW*disenlc*0.5
RZANEW = CMZOLD - unzNEW*disenlc*0.5

```



```

RXANEW = RXANEW - ANINT ( RXANEW *boxinv)*box
RYANEW = RYANEW - ANINT ( RYANEW *boxinv)*box
IF(.NOT.SOLIDO) RZANEW = RZANEW - ANINT ( RZANEW *hboxinv)*hbox
c-----Energía de la unidad A en la nueva configuración -----
      CALL ENERGY (nloc,n,RXANEW,RYANEW,RZANEW,
+
+          VnewA,nrouA,VsNEWA,WNEWA,newtype,ipmov)
c-----Cambio energético implicado en la rotación -----

      nrou = nrouA + nrouB
      Vnew = VnewA + VnewB
      VsNEW = VsNEWA + VsNEWB
      WNEW = WNEWA + WNEWB
c*****
c*APLICACIÓN DEL CRITERIO DE ACEPTACIÓN (ALGORITMO DE METROPOLIS)
      IF ((.not.ovrlps).and.(.not.ovrlap).and.(abs(RZANEW).lt.hbox2))
+  THEN
          DELTV = Vnew + VsNEW - Vold - VsOLD
          DELTW = WNEW - WOLD
          DELTVB = BETA * DELTV
          IF (DELTVB.LT.75.0) THEN
              IF (DELTV.LE.0.0 .or. (EXP (-DELTVB).GT.RANF(DUMMY))) THEN
c---Nuevas coordenadas de las unidades A y B del centro de masas (si se acepta el intento de
c---- rotación)--
                  RX(1,i) = RXANEW
                  RY(1,i) = RYANEW
                  RZ(1,i) = RZANEW
                  RX(2,i) = RXBNEW
                  RY(2,i) = RYBNEW
                  RZ(2,i) = RZBNEW
                  RZM(i) = (RZANEW+RZBNEW)*0.5
c---Almacenamiento de los valores de energía para el cálculo de las funciones de distribución
c----de energía
                  Ess(I) = VSNEW
                  IF (VNEW.NE.0) THEN
                      En(I) = VNEW/real(nrou)
                  ELSE
                      En(I) = VNEW
                  END IF
                  ACATMA = ACATMA + 1
                  ACATR = ACATR + 1
                  nacat(4) = nacat(4) + 1
                  rotate = .true.

                  END IF
                  END IF
                  END IF
                  END IF
                  nconfr = nconfr + 1

```

```

        ntconf(4) = ntconf(4) + 1
        CLOSE (102)
1000   FORMAT(3i5,2e12.5)
        RETURN
        END

```

## b) Distribución configuracional

La siguiente subrutina es un listado del código fuente que permite el cálculo de los perfiles de densidad de centros de masas y de grupos CH3 y del perfil de ángulos.

```
SUBROUTINE FDISTZ (kkplotg,nsites,kind,iconf)
```

```

c*****c
c**
c**          PRINCIPALES VARIABLES
c**
c** INTEGER   nge   número de secciones en que se divide el poro en dirección z   *
c** REAL     zdif  componente z del vector de orientación de la molécula i       **
c** INTEGER  cmtot contador del número de centros de masas situados en cada sección del
c**                                               poro*
c** INTEGER  ide   sección en la que se encuentra el centro de masas de la molécula i   **
c** INTEGER  ifge  número de centros de masas situados en cada sección del poro       **
c** INTEGER  iconf número de configuraciones utilizadas en el muestreo              **
c** REAL    angnor Ángulo formado por el eje de la molécula i y la dirección normal a la pared
c**                                               del poro **
c** INTEGER  N     Número de moléculas
c*****c
c**
c**          DECLARACIÓN DE VARIABLES
c**
PARAMETER (nge=1000)
INTEGER  cmtot(nge,10)
REAL          hm(nge),zdif(nge,10),smzdif(nge,10),
sen(nge,10),ang(nge,10),angnor(nge,10)
DOUBLE PRECISION nideal
common /fdr/ifge(nge,10),gcm(nge,10),rh(nge,10),zdif,smzdif,sen,
ifgAB(2,nge,10),gAB(2,nge,10),rhAB(2,nge,10),cmtot

        include 'block0.inc'
        include 'block1.inc'
        include 'block2.inc'

```

## c-----Inicialización de acumuladores -----

```

DO 1 i=1,nge
  DO 1 j=1,kind
    ifge(i,j) = 0
    smzdif(i,j) = 0
1  CONTINUE
  IF (kkplotg.eq.0) THEN
    DO 2 i=1,nge
      DO 2 j=1,10
        gcm(i,j) = 0
        zdif(i,j) = 0
        cmtot(i,j) = 0
2  CONTINUE
  END IF
  dr = 0.01 * hbox
  dcel = hbox
  dcel2 = hbox/2
  DO 10 ii=1,nsites
    i = locate(II)
    dz = Rzm(i)+dcel2
    d2 = dz*dz
    d = sqrt(d2)

```

## c- Almacenamiento del número de moléculas en cada sección del poro y de la coordenada z de su vector de orientación-----

```

  IF(d.le.dcel) THEN
    ide = int(d/dr) + 1
    ifge(ide,itpe(i)) = ifge(ide,itpe(i)) + 1
    smzdif(ide,itpe(i))=smzdif(ide,itpe(i))+abs(RZ(2,i)-RZ(1,i))
  END IF
10 CONTINUE
  const = float(nsites)/dcel
  maxbin = int(dcel/dr) + 1

  DO 50 i=1,maxbin
    h1 = float(i-1) * dr
    h2 = h1 + dr
    hm = 0.5*(h1+h2)
    nideal = const * (h2 - h1)
  DO 40 j=1,kind
    gjk = float(ifge(i,j)) / nideal /box /box
    gcm(i,j) = gcm(i,j) + gjk
    cm = float(ifge(i,j))
    cmtot(i,j)= cmtot(i,j) + cm
    zdif(i,j) = zdif(i,j) + smzdif(i,j)

```

## c-----Cálculo de promedios -----

```

  IF (kkplotg.eq.2) THEN
    gcm(i,j) = gcm(i,j) / float(iconf)

```

```

      rh(i,j) = gcm(i,j) * nsites / hbox
      IF (float(cmtot(i,j)).ne.0) then
        zdif(i,j) = zdif(i,j) / float(cmtot(i,j))
        sen(i,j) = zdif(i,j) / disenlc
        ang(i,j) = asind(sen(i,j))
        angnor(i,j)=90-ang(i,j)
      END IF
    END IF
  40 CONTINUE
  50 CONTINUE

C*****
C*****func distrib para centros de beads (AB)
C*****

      DO 3 m=1,2
        DO 3 i=1,nge
          DO 3 j=1,kind
            ifgAB(m,i,j) = 0
          3 CONTINUE

      IF (kkplotg.eq.0) THEN
        DO 7 m=1,2
          DO 7 i=1,nge
            DO 7 j=1,10
              gAB(m,i,j) = 0
            7 CONTINUE
          END IF
        DO 63 m=1,2

          h1 = 0.
          h2 = 0.
          hm = 0.
          nideal = 0
          ide = 0
          gjk = 0
          DO 11 ii=1,nsites
            i = locate(II)
            dz = Rz(m,i)+dcel2
            d2 = dz*dz
            d = sqrt(d2)
            IF(d.le.dcel) THEN
              ide = int(d/dr) + 1
              ifgAB(m,ide,itYPE(i)) = ifgAB(m,ide,itYPE(i)) + 1
            END IF
          11 CONTINUE

          costAB = float(2*nsites)/dcel

```

```

DO 53 i=1,maxbin
  h1      = float(i-1) * dr
  h2      = h1 + dr
  hm(i)   = 0.5*(h1+h2)
  nideal  = costAB * (h2 - h1)

DO 43 j=1,kind
  gjk     = float(ifgAB(m,i,j)) / nideal /box /box
  gAB(m,i,j) = gAB(m,i,j)+gjk
  IF (kkplotg.eq.2) THEN
    gAB(m,i,j) = gAB(m,i,j) / float(iconf)
    rhAB(m,i,j) = gAB(m,i,j) *(2*nsites) / hbox

      END IF
43      CONTINUE
53      CONTINUE
63      CONTINUE

IF (kkplotg.eq.2) THEN
  write(icfdist,
+ (('hm cm densA densB zdif sen ang'//))

DO i=1,maxbin
  WRITE(icfdist,4005)
+hm(i),rh(i,1),rhAB(1,i,1),rhAB(2,i,1),
+
  zdif(i,1),sen(i,1),angnor(i,1)
  END DO
END IF
4002  format(2x,a8,4i8)
4005  format(4f8.4,g12.4,2f8.4)
4006  format(4g12.4)
4007  format(3g12.4)

RETURN
END

```

## ANEXO II: NOMENCLATURA

$\langle A \rangle$ : propiedad observable.

$\text{acc}_{ij}$ : probabilidad de que se acepte la transición de  $i$  a  $j$ .

$A_{\text{poro}}$ : área de las dos paredes que forman el poro.

box: longitud de la celdilla de simulación en las direcciones  $x$  e  $y$ .

box\*: longitud de la celdilla de simulación en las direcciones  $x$  e  $y$  en unidades reducidas.

$\vec{c}_M$ : vector de posición del centro de masas de la molécula.

$d$ : distancia interplanar del grafito.

$E_{ij}$ : energía de interacción fluido-fluido.

$E_{FS}$ : energía de interacción fluido-sólido.

$f(H)$ : distribución de tamaño de poro.

$H = \text{hbox}$ : tamaño de poro.

$H_{\text{min}}, H_{\text{máx}}$ : rango de tamaños de poro del adsorbente.

hbox: longitud de la celdilla de simulación en dirección  $z$ .

hbox\*: longitud de la celdilla de simulación en dirección  $z$  en unidades reducidas.

$H_{\text{real}}$ : tamaño real de poro (disponible para las moléculas de adsorbato).

$k_B$ : constante de Boltzmann.

$M_C$ : masa molecular del carbono.

$N$ : número de moléculas del sistema.

$N(i)$ : probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $i$ .

$N(j)$ : probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $j$ .

$n(P)$ : isoterma que representa la media de las isotermas obtenidas para cada tamaño de poro.

$n(P,H)$ : isotermas obtenidas mediante simulación para cada tamaño de poro.

$n^a$ : cantidad absoluta adsorbida (mol/g).

$N^a$ : número total de moléculas adsorbidas.

$N_{AV}$ : número de Avogadro.

$n^{\text{exc}}$ : cantidad adsorbida de exceso (mol/g).

$P$ : presión

$\vec{p}^N(t)$ : momentos de las  $N$  partículas que constituyen el sistema en el tiempo  $t$

$\vec{r}^N(t)$ : posiciones de las  $N$  partículas que constituyen el sistema en el tiempo  $t$

$\vec{r}_A$ : vector de posición de la unidad  $A$  de la molécula en la configuración actual.

$\vec{r}_{A \text{ nuevo}}$ : vector de posición de la unidad  $A$  de la molécula en la nueva configuración.



$\vec{r}_B$ : vector de posición de la unidad B de la molécula.

$\vec{r}_{B\text{ nuevo}}$ : vector de posición de la unidad B de la molécula en la nueva configuración.

R: constante de los gases ideales.

$\vec{s}$ : vector desplazamiento (en el movimiento de traslación).

T: temperatura.

T\*: temperatura en unidades reducidas.

$U_{ij}(\mathbf{r}) = U_{FF}$ : energía de interacción fluido-fluido.

$U_{FF, A}$ : energía de interacción fluido-fluido de la unidad A.

$U_{FF, B}$ : energía de interacción fluido-fluido de la unidad B.

$U_{FS}(z) = E_{FS}$ : energía de interacción fluido-sólido.

$U_{FS, A}(z)$ : energía de interacción fluido-sólido de la unidad A.

$U_{FS, B}(z)$ : energía de interacción fluido-sólido de la unidad B.

$\vec{u}$ : vector de orientación de la molécula en la configuración actual.

$\vec{u}_{\text{nuevo}}$ : vector de orientación de la molécula en la nueva configuración.

$u_z$ : componente z del vector de orientación de la molécula.

V: volumen de poro.

V\*: volumen de poro en unidades reducidas.

Z: factor de compresibilidad.

$\epsilon_{FF}$  = parámetro energético de Lennard-Jones para las moléculas de adsorbato.

$\epsilon_{FS}$  = parámetro energético de Lennard-Jones para la interacción fluido-sólido.

$\epsilon_{SS}$  = parámetro energético de Lennard-Jones para el sólido adsorbente.

$\pi_{ij}$ : probabilidad de que se produzca la transición del estado  $i$  al estado  $j$ .

$\pi_{ji}$ : probabilidad de que se produzca la transición del estado  $j$  al estado  $i$ .

$\rho$ : densidad de la fase adsorbida.

$\rho^*$ : densidad de la fase adsorbida en unidades reducidas.

$\rho^b$ : densidad de la fase fluida.

$\rho_{em}$ : densidad de centros de masas de la fase adsorbida.

$\rho_{CH_3}$ : densidad de grupos  $CH_3$  de la fase adsorbida.

$\rho_s$ : densidad de átomos de carbono en un plano de grafito.

$\sigma_{FF}$ : diámetro de Lennard-Jones para las moléculas de adsorbato.

$\sigma_{FS}$ : diámetro de Lennard-Jones para la interacción fluido-sólido.

$\sigma_{SS} = \sigma_C$ : diámetro de Lennard-Jones del sólido adsorbente.