



Universidad
Rey Juan Carlos

INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2002/03
Trabajo de Fin de Carrera

ESTUDIO DE ADSORCIÓN Y DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS MEDIANTE SIMULACIÓN
MOLECULAR

Autor: Raquel Couso Vázquez
Directores: Guillermo Calleja Pardo
Baudilio Coto García

INDICE

| | |
|--|----|
| 1. RESUMEN | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 3. INTRODUCCIÓN | 4 |
| 3.1. Equilibrio de adsorción | 4 |
| 3.2. Simulación molecular | 5 |
| 3.2.1. Mecánica estadística | 7 |
| 3.2.2. Métodos de Monte Carlo | 8 |
| 3.2.3. Energía configuracional | 13 |
| 4. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA | 17 |
| 4.1. Definición de variables | 23 |
| 4.2. Diagrama de flujo del programa | 26 |
| 5. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA FASE GASEOSA (NVTBOX) | 29 |
| 5.1. Parámetros de simulación: Efecto n° ciclos, n° partículas | 29 |
| 5.1.1. Efecto n° ciclos | 29 |
| 5.1.2. Efecto n° partículas | 34 |
| 5.1.3. Efecto conjunto n° ciclos-n° partículas | 38 |
| 5.2. Propiedades termodinámicas | 47 |



| | |
|--|-----------|
| 5.2.1. Comparación con ecuación de estado | 47 |
| 5.2.2. Isotherma PVT. Comparación con ecuación de estado | 48 |
| A. Bajas presiones | 48 |
| B. Altas presiones | 50 |
| 5.2.3. Variables energéticas de simulación. Comparación con la energía residual | 53 |
| 6. REPRODUCCIÓN DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN (NVTSLIT) | 56 |
| 7. CONCLUSIONES | 69 |
| 8. RECOMENDACIONES | 71 |
| 9. BIBLIOGRAFÍA | 72 |

1. RESUMEN

El proyecto presentado consiste en el estudio de fases fluidas y la adsorción de las mismas mediante simulación molecular. La simulación molecular, desde un punto de vista simplista, consiste en la evaluación de las interacciones inter e intramoleculares de un sistema haciendo uso de modelos, previamente propuestos, que describan las moléculas de adsorbato, el adsorbente y la interacción entre ambos. Además de dicha evaluación, la simulación molecular estudia la evolución del sistema hasta estados de equilibrio. A partir de la aplicación de la termodinámica estadística, las propiedades microscópicas de equilibrio obtenidas por simulación pueden relacionarse con propiedades macroscópicas comparables directamente con información experimental.

El método elegido es el de Monte Carlo, que se considera un método de equilibrio. Se basa en la generación de una configuración del sistema al azar, en la evaluación de la energía de la misma y en la aceptación o no de dicha configuración como parte del colectivo que se ha elegido previamente para describir al sistema. Se llama colectivo al conjunto de un número muy elevado de copias imaginarias del sistema que no actúan entre sí. En el caso de un colectivo NVT o canónico, que es el utilizado en este trabajo, cada sistema del conjunto antes mencionado posee el mismo número de partículas (N), ocupando el mismo volumen (V) y a la misma temperatura (T).

Para poder desarrollar el estudio ha sido necesaria una puesta a punto de los programas de simulación. La simulación del estado gaseoso se lleva a cabo en un programa denominado NVTBOX. Antes de esto se ha realizado una puesta a punto de dicho programa para conseguir su optimización en términos de tiempo de computación y calidad de los resultados. El programa empleado para el estudio de la adsorción se denomina NVTSLIT y se diferencia del anterior en que se han incluido las interacciones con una superficie sólida. En este caso también se ha necesitado una optimización del programa.

A partir de los resultados obtenidos con el programa NVTBOX se calculan isotermas PVT, que se comparan con las calculadas a partir de ecuaciones de estado (Soave Redlinch Kwong y ecuación de los gases ideales). Se ha

comprobado la concordancia entre ambos resultados. Los valores de energía del sistema calculados por dicho programa se comparan con valores de energía interna residual obtenidos a través del método de Lee Kesler. Este método se utiliza para calcular propiedades de gases reales a partir de los correspondientes valores referidos al gas ideal. Este procedimiento sirve también para validar el programa.

Con el programa NVTSLIT se analiza cualitativamente el fenómeno de adsorción de un gas en un poro de carbón activo, modelado como una pila de planos de grafito. Con este análisis se calcula la cantidad de gas adsorbida y se analizan los perfiles de densidad del fluido confinado en el poro en distintas condiciones. Se han obtenido isothermas de adsorción de CH₄ en carbón activo para un intervalo de presión de 36100 a 488000 Pa obteniéndose valores desde 0,0905 a 0,286 mmoles CH₄ adsorbidos/g carbón activo.

2. OBJETIVOS.

Realizar la simulación de estudios de fases fluidas y adsorción mediante simulación molecular utilizando el método de Monte Carlo. El colectivo usado se denomina NVT, lo que implica que en cada simulación permanece constante el número de partículas, el volumen y la temperatura.

1. Diseño y puesta a punto de un programa (NVTBOX) de simulación de fluidos en un colectivo NVT. Optimización de parámetros de simulación.
2. Validación del programa mediante el estudio del estado gaseoso de varios fluidos:
 - a. Comparación de las propiedades PVT obtenidas por simulación con los datos obtenidos a partir de ecuaciones de estado.
 - b. Comparación de los resultados energéticos del programa con valores de energía interna residual.
3. Puesta a punto de un programa (NVTSLIT) para la simulación de la adsorción en un colectivo NVT y para una geometría de un poro de rendija. Optimización de parámetros de simulación.
4. Validación del programa mediante el estudio de la adsorción:
 - a. Cálculo de la cantidad adsorbida y representación de isothermas.
 - b. Estudios de perfiles de densidad del fluido.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción se basan en la retención selectiva de uno o más componentes (adsorbatos) de un gas o un líquido en la superficie de un sólido poroso (adsorbente). La capacidad de adsorción de un adsorbente está relacionada con el volumen de poro y el área específica del mismo, esto es, con las características estructurales del sólido poroso.

La adsorción tiene una serie de aplicaciones técnicas como son el almacenamiento, purificación y separación de gases. El almacenamiento de hidrógeno y metano puede llevarse a cabo en carbonos microporosos lo cual resultará muy interesante desde el punto de vista industrial ya que estos gases constituyen un combustible limpio en vías de desarrollo. Otra aplicación de esta operación está relacionada con el control de vapores orgánicos en corrientes gaseosas.

Las técnicas encargadas de la simulación de procesos de adsorción para estos gases permiten conocer tanto las propiedades estructurales del material adsorbente como las condiciones óptimas de almacenamiento.

Los adsorbentes más empleados son las zeolitas y los carbones activos. Las zeolitas son sólidos microporosos de estructura cristalina. Su origen puede ser natural o sintético. Desde el punto de vista químico son aluminosilicatos cristalinos hidratados, principalmente de los elementos Ia y IIa de la tabla periódica. Estructuralmente están constituidos por esqueletos silicoaluminicos basados en la prolongación infinita de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos entre sí por puentes de oxígeno. La electroneutralidad del cristal se alcanza mediante el exceso de carga positiva aportada por los cationes móviles (intercambiables). Las zeolitas tienen una distribución de tamaño de poro única, es decir, las características estructurales de los poros del sólido son uniformes. Por otra parte, el carbón activo está formado por partículas de grafeno (láminas de grafito curvadas). Son carbones muy porosos que se obtienen por descomposición térmica de materia de origen vegetal y posterior activación con aire, vapor de agua o dióxido de carbono, o bien a través de

tratamientos químicos. Es difícil controlar el tamaño de los poros de carbono con procedimientos naturales de activación. Por este motivo, se están desarrollando técnicas de síntesis más elaboradas que permiten controlar los parámetros estructurales del adsorbente resultante. Los materiales adsorbentes con una distribución de tamaño de poro estrecha actúan como tamices moleculares y, como se ha indicado, pueden tener diferente naturaleza, silíceo (zeolitas) y carbonoso (tamices moleculares carbonosos). Este tipo de adsorbentes resulta muy apropiado en catálisis y adsorción, por su elevada selectividad, y son objeto de estudio en procesos de simulación molecular, ya que podemos simular un adsorbente real con una distribución de tamaño de poro conocida y constante.

Es necesario estudiar el equilibrio de adsorción para determinar la capacidad de adsorción de un adsorbente, su selectividad frente a varios adsorbatos o las condiciones óptimas de presión y temperatura del proceso. La realización de dicho estudio de forma experimental requiere la obtención de las isothermas de adsorción lo que se traduce en una gran inversión de tiempo y coste de experimentación.

La experimentación se reduce mediante la aplicación de modelos teóricos que permitan la extrapolación e interpolación en condiciones no contempladas en los experimentos. Sin embargo, su aplicación requiere una cierta cantidad de datos experimentales. Los modelos teóricos no están totalmente desarrollados y hoy en día no resulta posible llevar a cabo la predicción completa del equilibrio de adsorción en determinadas condiciones.

3.2. SIMULACIÓN MOLECULAR

En este caso se estudiará la adsorción a partir de un proceso de simulación molecular. Con esta técnica se puede simular la adsorción de gases y de líquidos.

La simulación molecular es una importante herramienta en el diseño de materiales y procesos ya que permite conocer el comportamiento del sistema de estudio a un nivel descriptivo de orden molecular. A partir de la descripción microscópica de un sistema se pueden obtener propiedades macroscópicas.

Como resultado de un experimento de simulación se obtiene una gran variedad de características del sistema adsorbato-adsorbente, tales como la isoterma de adsorción, el calor de adsorción y el coeficiente de difusividad entre otras. Además de lo anterior se lleva a cabo la descripción de las diferentes fases del poro, la estructura de las capas adsorbidas, el cálculo de los valores de energía de interacción adsorbato-adsorbente, los perfiles de densidad y las funciones de distribución. Esto permite conocer a qué distancia de la pared del sólido se produce una mayor concentración de partículas, la densidad en la fase fluida del interior del poro, la densidad en la fase adsorbida, etc. Estas últimas magnitudes no son accesibles experimentalmente. La simulación molecular permite obtener datos de equilibrio con bajo coste frente a los procedimientos experimentales tradicionales. Por ello, la información obtenida mediante simulación tiene como objetivo último eliminar la necesidad de llevar a cabo un estudio experimental. Sin embargo, tal objetivo resulta actualmente inviable y ambos estudios han de ser realizados simultáneamente y de manera complementaria.

Para un determinado adsorbato, se pueden extraer conclusiones acerca de la idoneidad de diferentes adsorbentes o incluso determinar qué características deben presentar y proceder al estudio de las posibles modificaciones en su síntesis. Para un determinado sistema formado por una mezcla de adsorbatos y un adsorbente se puede particularizar este estudio y determinar las condiciones de máxima selectividad con objeto de diseñar la operación de separación o purificación de dicha mezcla.

Las técnicas de simulación se basan en una evaluación exacta de las interacciones intermoleculares que ocurren en un sistema a partir de un conjunto de parámetros de entrada que definen dichas interacciones. La simulación molecular constituye una vía de estudio que se basa en proponer modelos microscópicos para las moléculas, las paredes del adsorbato y para la interacción entre ambas. Dichas propiedades microscópicas condicionan la evolución del sistema y las posibles configuraciones accesibles del mismo. Partiendo de una colocación de partículas al azar, el sistema evoluciona hacia estados de equilibrio. A partir de la termodinámica estadística, las propiedades de cada configuración se relacionan con propiedades macroscópicas comparables directamente con información experimental. Las limitaciones en

la exactitud dependen del tamaño del sistema estudiado, de los valores de los parámetros de interacción y de la duración o el tiempo en el que el sistema es observado, aunque la velocidad a la cual los resultados convergen depende en gran medida de la naturaleza del sistema.

Para la simulación de la adsorción se ha usado el colectivo canónico NVT. Siempre que se lleva a cabo una simulación molecular, es necesario establecer el "colectivo" en el que se está trabajando, es decir, las variables que van a mantenerse constantes durante el cálculo. Estas variables son, en este caso, el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T). Con esto, se determinan las variables establecidas *a priori* y las que son calculadas durante la simulación. Según este colectivo, en cada simulación, permanecen constantes el número de partículas del fluido, el volumen de la caja o celda de simulación y la temperatura.

3.2.1. Mecánica estadística.

La mecánica estadística se encarga de convertir la información microscópica obtenida de la simulación molecular en propiedades macroscópicas.

Una expresión empleada para calcular una propiedad observable A es la que se muestra a continuación:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dp dr A(p, r) \exp[-\beta H(p, r)]}{\int dr dp \exp[-\beta H(p, r)]} \quad (1)$$

Los términos que aparecen en la ecuación (1) son los siguientes:

p: momento lineal

r: posición

A: propiedad observable

$\beta = 1/(k_B T)$; siendo k_B la constante de Boltzmann

H(p,r): hamiltoniano

La expresión puede resolverse bien por métodos numéricos o a partir del método de Monte Carlo que se describe a continuación.

La simulación molecular plantea una forma de resolver, numéricamente, las ecuaciones de la mecánica estadística que describen el sistema objeto de estudio.

3.2.2. Método de Monte Carlo

De entre los distintos métodos de simulación es necesario distinguir aquellos que están basados en la descripción dinámica del sistema y los denominados de equilibrio. Al primer grupo pertenecen los métodos denominados de dinámica molecular (MD) y al segundo grupo pertenecen los métodos de Monte Carlo (MC).

En general, los métodos de MC están basados en la generación de una configuración al azar del sistema a simular, la evaluación de la energía de dicha configuración y la asignación de una probabilidad que se corresponda con el cambio energético que provoca la generación de la configuración. Para calcular la energía es necesario evaluar todas las interacciones que se dan en el sistema para la configuración propuesta. La media ponderada de las configuraciones probables servirá para establecer las propiedades macroscópicas.

Existen métodos de Monte Carlo que no tienen algoritmo de muestreo para generar la secuencia de estados. Estos métodos requieren mucho tiempo de computación para la evaluación de configuraciones de elevada energía (poco probables), las cuales tendrán poca relevancia en la contribución al cálculo de la propiedad observada. El factor de Boltzmann determina la probabilidad de un estado e interesa muestrear en zonas donde este factor sea relevante para ahorrar así tiempo de computación. La manera de generar la secuencia de estados, es decir, el muestreo, es la que determina el algoritmo utilizado. La elección de este algoritmo se hará según sea el sistema a modelizar. Entre estos algoritmos destaca el Algoritmo de Metrópolis que se utiliza para llevar a cabo el muestreo sólo en estados cuyo factor de Boltzmann sea relevante. Según lo anterior, el Algoritmo de Metrópolis



selecciona los estados en función de la probabilidad de todos aquellos que se han generado. Este algoritmo está relacionado en el concepto de Cadena de Markov.

Cadena de Markov.

Una cadena de Markov es aquella sucesión de predicciones de la distribución que se hacen basándose exclusivamente en la configuración anterior. No es necesario conocer el histórico de todas las distribuciones anteriores, es decir es un proceso estocástico que no tiene memoria. Algunas cadenas de Markov tienen la propiedad de converger en una distribución estacionaria, la distribución de equilibrio.

Para describir el concepto de cadena de Markov se va a considerar un proceso estocástico en diferentes momentos $t_1, t_2, t_3, t_4, \dots$ para un sistema con una serie finita de estados $S_1, S_2, S_3, S_4, \dots$. Denotaremos con X_t al estado en que se encuentra el sistema en el tiempo t . Consideramos la probabilidad condicional $X_m = S_m$,

$$P(X_m = S_m \mid X_{m-1} = S_{m-1}, X_{m-2} = S_{m-2}, \dots, X_{t_1} = S_{t_1}) \quad (2)$$

Un proceso de estas características, es un Proceso de Markov si la probabilidad condicionada es independiente de todos los estados excepto del predecesor.

$$P(X_m = S_m \mid X_{m-1} = S_{m-1}) \quad (3)$$

Se conoce como cadena de Markov a la correspondiente secuencia de estados X_t y la anterior probabilidad condicional puede interpretarse en términos de la probabilidad de la transición del sistema del estado i al j .

A partir de ahora se hablará en términos de probabilidad de transición en vez de probabilidad condicional.

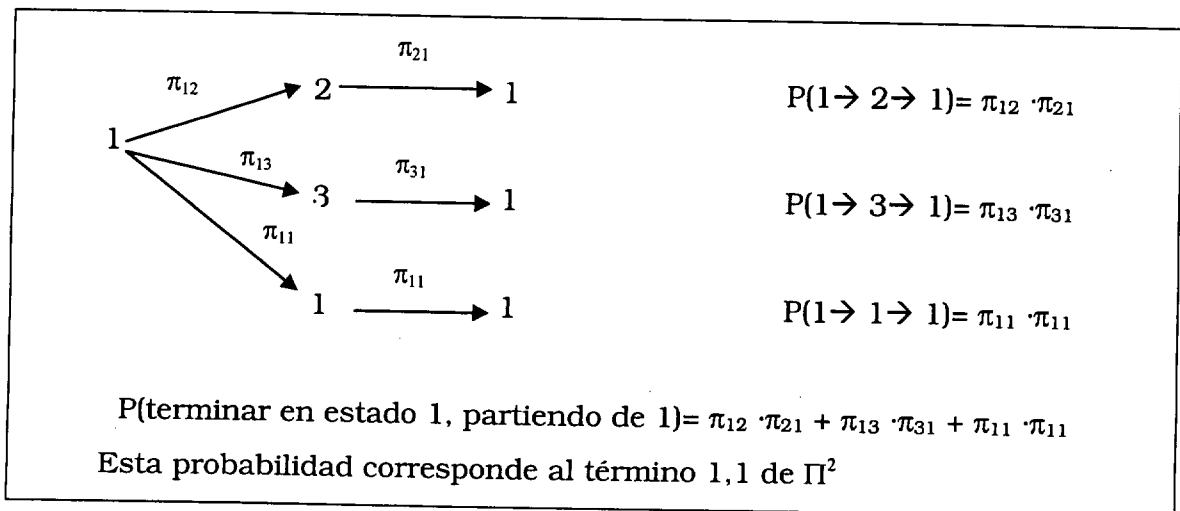
$$\Pi_{ij} = \Pi(S_i \rightarrow S_j) = P(X_m = S_j \mid X_{m-1} = S_i) \quad (4)$$

Todas las posibilidades de evolución del sistema se recogen en una matriz denominada TPM (Matriz de Probabilidades de Transición) que es $l \times l$ dimensional, donde l es el número de estados posibles del sistema. Cada término de esta matriz es la probabilidad de que el sistema pase de un estado a otro, así el término π_{ij} es la probabilidad de que el sistema pase del estado i al j . Todas estas probabilidades son positivas y en ningún caso serán mayores que uno. Cada fila de esta matriz suma uno, pues todos los términos de una fila contemplan todas las posibilidades de evolución de un sistema partiendo de un mismo estado. Esta matriz es simétrica pues la probabilidad de pasar de un estado i al j es igual que la probabilidad de la transición del j al i . Ésta es la condición que debe darse necesariamente para que se cumpla la reversibilidad microscópica, como se comentará mas adelante.

Al elevar la TPM a la n -ésima potencia, en cada término se obtiene la probabilidad de encontrar el sistema en cada estado después de n pasos (n transiciones).

(Esquema 1)

$$\Pi \equiv \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} \end{pmatrix} \quad \Pi^n \equiv \begin{pmatrix} \pi^{(n)}_{11} & \pi^{(n)}_{12} & \pi^{(n)}_{13} \\ \pi^{(n)}_{21} & \pi^{(n)}_{22} & \pi^{(n)}_{23} \\ \pi^{(n)}_{31} & \pi^{(n)}_{32} & \pi^{(n)}_{33} \end{pmatrix}$$



Si se generan transiciones al azar, siguiendo un proceso de Markov (estocástico y sin memoria), cuando n tiende a infinito, se tendrá una distribución límite, la distribución de equilibrio.

Cuando n es suficientemente elevado, el sistema alcanza una determinada distribución, sin que sea relevante el estado de partida, es decir, para cada estado de partida la probabilidad de cada uno de los estados finales son iguales. La distribución a la que tiende el sistema es, en este caso, la de equilibrio.

Algoritmo de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis¹ se utiliza en la mayor parte de las simulaciones de Monte Carlo. En posteriores trabajos, las técnicas de simulación han mejorado, aunque en la actualidad sigue vigente para sistemas en los que no intervienen moléculas que haya que describir atendiendo a contribuciones de distintos grupos.

Un paso del método de Monte Carlo consiste en la generación de una nueva configuración, tras realizar el movimiento de una de las partículas del sistema y después de evaluar las interacciones energéticas que esto supone. Para que la nueva configuración generada sea aceptada, tiene que cumplir con una serie de criterios de aceptación relacionados con el cambio energético que se produce al pasar al nuevo estado, lo que condiciona la probabilidad de que éste exista.

La idea básica del algoritmo de Metrópolis es seleccionar los nuevos estados atendiendo a una TPM que sea conveniente en cada caso, es decir, en cada paso de Monte Carlo se están redefiniendo las probabilidades de todas las transiciones (Π_{ij}).

El algoritmo de Metrópolis determina la probabilidad de la transición propuesta de la siguiente manera: En primer lugar se va a llevar a cabo un número elevado (n) de simulaciones de Monte Carlo, generándose entonces la

¹ N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J.Chem.Phys.*, 1953

matriz de transición Π^n , cuyos elementos deben satisfacer la condición de no destruir ninguna configuración de equilibrio una vez alcanzada. Esto significa que el número de movimientos aceptados para pasar de i a j debe ser igual al número de movimientos para pasar del estado j al i . De esta forma, se cumple la condición de equilibrio microscópico. Es más, se debe imponer otra condición más restrictiva que haga que, en el equilibrio, la media de los movimientos aceptados para pasar de i a j se anule por los movimientos contrarios.

La condición de equilibrio microscópico junto con la necesidad de que el sistema converja a una distribución de probabilidad tipo Boltzmann queda recogida en la siguiente expresión:

$$N(i) \pi_{ij} = N(j) \pi_{ji} \quad (5)$$

En la expresión anterior distinguimos los siguientes términos:

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

π_{ij} : Probabilidad de que se produzca la transición del estado i al j .

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

π_{ji} : Probabilidad de que se produzca la transición del estado j al i .

El algoritmo de Metrópolis queda enunciado a continuación:

1. Elegir un movimiento al azar con una probabilidad de transición π_{ij}
2. Si $N(j) > N(i)$ se acepta el movimiento, si no, se acepta sólo con una probabilidad definida como acc_{ij} . Ésta es la probabilidad de que se acepte la transición de i a j . La probabilidad acc_{ij} se define de forma relativa.

$$\frac{acc_{ij}}{acc_{ji}} = \frac{N(j)}{N(i)} = \exp[-\beta(U(j) - U(i))] \quad (6)$$

Los términos $U(j)$ y $U(i)$ representan los valores de la energía de la configuración j e i respectivamente y β es igual a la inversa de k_B por la temperatura.

En el Algoritmo de Metrópolis la forma de definir esta probabilidad de aceptación de la transición a un nuevo estado es la siguiente:

$$\text{acc}_{ij} = 1 \quad \text{si } N(j) \geq N(i) \quad (7)$$

$$\text{acc}_{ij} = N(j)/N(i) \quad \text{si } N(j) < N(i) \quad (8)$$

3.2.3. Energía configuracional.

Las moléculas de adsorbato se han modelado como esferas cuya energía potencial de interacción obedece a la expresión de Lennard-Jones. El sistema que se va a simular consta de partículas de metano, argón o hidrógeno cuyas estructuras moleculares permiten el modelado anterior. Los microporos de carbón activo se han modelado como poros de rendija ideales constituidos por pilas de tres planos de grafito.

Las expresiones del potencial de interacción fluido-fluido y fluido-sólido empleadas en este trabajo son las siguientes:

- *Potencial de interacción fluido - fluido*

Las interacciones adsorbato-adsorbato han sido modeladas con el Potencial de Lennard-Jones 12-6:

$$U_{ff}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

En la ecuación (9), r representa la distancia entre los centros de las moléculas. Los parámetros de interacción fluido-fluido σ_{ff} y ϵ_{ff} de los fluidos con los que más se ha trabajado aparecen en la siguiente tabla.

Tabla 1

| | Ar | CH ₄ | CO ₂ | CCl ₄ |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| σ_{ff} | $3.405 \cdot 10^{-10}$ | $3.82 \cdot 10^{-10}$ | $3.72 \cdot 10^{-10}$ | $5.14 \cdot 10^{-10}$ |
| ε_{ff} | $1.6544 \cdot 10^{-21}$ | $2.0466 \cdot 10^{-21}$ | $3.2605 \cdot 10^{-21}$ | $5.054 \cdot 10^{-21}$ |

Tanto en la interacción fluido-fluido como en la interacción con el sólido se han establecido unas distancias de corte adecuadas para la expresión de energía de interacción utilizada. Debido a las distancias de corte impuestas va a ser necesario el uso de correcciones de largo alcance.

- *Potencial de interacción fluido-sólido*

Los microporos de carbono han sido modelados como poros comprendidos entre paredes compuestas por tres planos de grafito apilados, tal y como se muestra en la siguiente figura.

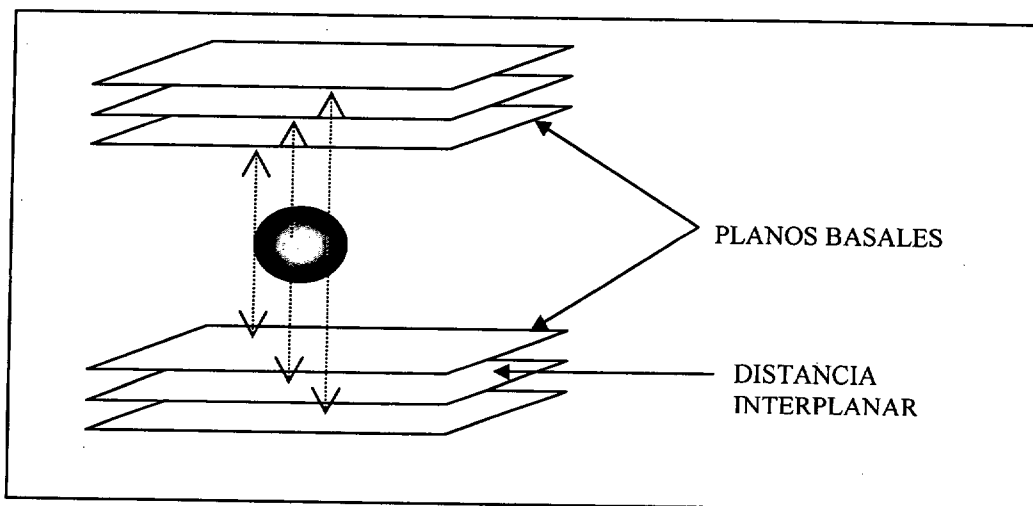


Figura 1. Representación de la interacción de la partícula de fluido con los planos basales de grafito

La expresión del potencial fluido-sólido dependerá tanto de la naturaleza química y estructura del adsorbente, como de las características geométricas y polares de las sustancias que se adsorban. Atendiendo a la polaridad y la geometría del sistema se podrán definir todas las posibles interacciones. Estas interacciones son las resultantes de efectos como pueden ser los causados por

el campo eléctrico creado por la presencia de cationes en la estructura del sólido, las fuerzas de dispersión y las inducidas por los dipolos de las moléculas de adsorbato.

La manera de cuantificar los efectos anteriores determinará la función de potencial utilizada.

Las interacciones gas-sólido son descritas a través del Potencial de Steele 10-4:

$$U_{fs}(z) = 2 \cdot \pi \cdot \rho_{\text{sup}C} \cdot \sigma_{fs}^2 \cdot \epsilon_{fs} \cdot \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{fs}}{z} \right)^{10} - \sum_{i=0}^2 \left(\frac{\sigma_{fs}}{z + id} \right)^4 \right] \quad (10)$$

La variable z es la distancia de la molécula de adsorbato al plano de carbono más cercano, es decir, al plano basal. El valor de d corresponde a la distancia entre planos de grafito y es igual a 0.334 nm; $\rho_{\text{sup}C}$ es la densidad superficial de átomos de carbono en el plano basal de grafito y su valor es de 38.2 atom/nm²; σ_{fs} y ϵ_{fs} son los parámetros del potencial de interacción fluido-sólido para la interacción de una molécula de adsorbato con un átomo de carbono independiente, su cálculo requiere de la utilización de las reglas de mezcla.

La ecuación del potencial de Steele anterior está referida a una de las paredes del poro. La energía potencial total (U'_{fs}) para una molécula de adsorbato en el interior de un poro de rendija de anchura H es la suma de las interacciones con ambas paredes:

$$U'_{fs} = U_{fs}(z) + U_{fs}(H - z) \quad (11)$$

El término H es la distancia entre los planos basales de grafito (distancia de centro a centro de los átomos de carbono) que forman las paredes del poro. En las interacciones fluido-fluido y fluido-sólido se supone que las fuerzas moleculares son aditivas.

El cálculo de los parámetros de interacción sólido-adsorbato se realiza mediante las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot a partir de la ecuación (12).

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \\ \varepsilon_{ij} &= (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{0.5}\end{aligned}\tag{12}$$

El término σ_{ij} representa el diámetro de Lennard-Jones para la interacción ij donde i es en este caso el fluido y j el sólido. Este valor se calcula a partir del diámetro de Lennard-Jones para la interacción fluido-fluido (ii) y para la interacción sólido-sólido (jj). Por su parte ε_{ij} representa el parámetro energético de Lennard-Jones para la interacción ij y su cálculo se realiza también a partir de los términos no cruzados (ii, jj).

4. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA:

En el presente trabajo se ha usado un programa propio. La programación se ha realizado en Fortran 77. En general se corresponde con códigos estándar² de simulación basados en el método de Monte Carlo para un colectivo NVT. Las particularidades del programa propio, tanto de NVTBOX como de NVTSLIT, se recogen, de forma resumida, a continuación.

1. Director de ficheros

El programa principal se denomina director y permite encadenar simulaciones sucesivas, almacenando cada una de las cuales en los correspondientes ficheros de salida. De esta forma, si ocurre algún fallo que interrumpa la simulación, se tendrán escritos los ficheros anteriores al error. Las acciones que realiza el director son: generación de conjunto de ficheros, llamada a la subrutina MCNVT (simulación de Monte Carlo) y cambio de nombre de los ficheros de salida de la simulación que vayan a constituir la entrada de la siguiente. Para evitar la sobreescritura de ficheros, los contadores que corresponden a las diferentes unidades lógicas han sido desfasados de tal forma que se permitan como máximo diez ejecuciones sucesivas. En el director de ficheros se incluye un bucle encargado de desfasar dichos contadores.

2. Ficheros de entrada/salida

Para un conjunto de simulaciones sucesivas, se utilizan dos ficheros de entrada comunes a todas.

- 2.1. ENTRADA.dat. En este fichero se recogen los parámetros de interacción, el título de la simulación, la temperatura, la densidad, la fracción molar de las diferentes sustancias en el caso de mezclas, las masas moleculares correspondientes y el número total de partículas.

² M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.

2.2. EXECU.dat. En EXECU aparecen los parámetros de muestreo y el número total de ciclos y ejecuciones.

Además, cada simulación tiene como ficheros de entrada los siguientes.

- PARAM.dat. Fichero donde se recogen los valores de los parámetros de muestreo. Este fichero será sobrescrito al final de la simulación, pues se ajusta durante la misma el valor de uno de estos parámetros, el desplazamiento máximo.
- CONFIG.dat. Fichero donde se recoge la configuración inicial de moléculas.

Los ficheros que se escriben al final de cada simulación son:

- STEP.dat. Recoge un resumen de valores de variables relevantes a lo largo de la simulación. De su estudio se puede concluir si se ha alcanzado la distribución de equilibrio.
- PARAM.dat. Contiene los valores actualizados de los parámetros de muestreo.
- FDIST.dat. Se recoge el perfil de densidad promedio. Únicamente es relevante en el caso de NVTSLIT.
- SALIDA.dat. Se recoge un resumen de incidencias durante la simulación, valores medios de las variables, sus correspondientes fluctuaciones y otros datos de interés.
- CNFGSA.dat. Aparece la configuración final. Este fichero constituye el fichero de entrada a la siguiente simulación (el correspondiente a config.dat)

Otras particularidades

- Las magnitudes de entrada (temperatura y densidad) se pueden dar en unidades S.I. o en unidades reducidas de simulación, concepto que se explicará más adelante, pues el programa puede trabajar en dos sistemas de unidades diferentes.
- La configuración inicial suele ser una FCC (cúbica centrada en las caras) creada en el propio programa, pues esto supone una ventaja a la hora de situar las partículas en el interior del poro (o en el volumen de simulación). Si todas las partículas estuviesen inicialmente en un único punto, el número de configuraciones necesarias para separarlas sería muy elevado y se trataría de configuraciones muy poco probables en las que las partículas se encuentran muy próximas unas de otras. Estas configuraciones no son de equilibrio y en cambio, para su generación se está empleando un tiempo de cálculo valioso.
- En la interacción fluido-fluido, se establece una distancia de corte que debe ser adecuada a la expresión de energía de interacción utilizada. El valor de esta distancia determina el radio de interacción de cada una de las partículas y determina las interacciones que van a ser despreciadas. El hecho de incluir la distancia de corte hace necesario el empleo de correcciones de largo alcance.
- El desplazamiento máximo se ajusta a lo largo de la simulación para que el ratio de aceptación tenga un valor igual a 0.5 y determina el espacio total objeto de estudio. Este término está relacionado con el tamaño de la celda de simulación y con la densidad del fluido que se simula.
- Las dimensiones x e y de la celdilla de simulación (box) se calculan a partir de la densidad, el número de partículas y la longitud en la dimensión z .

$$\rho^* = \frac{N}{hbox \cdot (box)^2} \quad (13)$$

$$x = y = box = \sqrt{\frac{N}{hbox \cdot \rho^*}} \quad (14)$$

Los términos que aparecen en las ecuaciones anteriores son los siguientes:

- box = longitud en dimensiones x e y
- $hbox$ = longitud en la dirección z
- N = n° partículas
- ρ^* = densidad reducida

Si el tamaño de box generado es demasiado pequeño para una distancia máxima de interacción dada entre dos partículas (fijada por $rcut$) se emite un mensaje y se produce la parada del programa.

Las tablas 2 y 3 incluidas a continuación sintetizan la información antes comentada y completan la descripción del programa.

Tabla 2. Descripción resumida del programa en la que se incluyen las subrutinas empleadas en el caso del NVTBOX

| SUBROUTINA | SUBROUTINAS INVOCADAS | ACCIÓN |
|------------|--------------------------|--|
| DIRECTOR | MCNVT | - Lee execu.dat - Abre ficheros de salida |
| MCNVT-1 | FCC READCN | -Lee entrada.dat -Lee param.dat -Calcula dimensiones (x e y) de la celdilla de simulación a partir de N (número de partículas) y de la densidad. -Aplica reglas de Lorentz-Berthelot para el cálculo de los parámetros de Lennard-Jones en el caso de mezclas |
| FCC | | -Generación de la configuración inicial (fcc) |
| READCN | | -Alternativa: Lectura de la configuración inicial |
| MCNVT-2 | SUMUP | -Cálculo de las correcciones de largo alcance |
| SUMUP | | -Cálculo de la energía y del virial del sistema -Chequeo de solapamientos |
| MCNVT-3 | WRITECN | -Selección de partícula -Movimiento al azar de la misma -Cálculo de la energía de interacción de esa partícula con el resto para obtener la energía de la nueva configuración y el incremento de la misma con respecto a la configuración anterior -Aplicación de criterios de aceptación -Cálculo de Vn y P -Acumulación de valores medios para todas las configuraciones, es decir, para las N*ciclos configuraciones creadas -Ajuste del valor de DRMAX |
| WRITECN | | -Escritura en ficheros de las coordenadas finales |
| MCNVT-4 | WRITECN | -Cálculo de las fluctuaciones y los valores medios V/N y P |
| WRITECN | | -Escritura en ficheros de los parámetros ajustados |

Tabla 3. Descripción resumida del programa en la que se incluyen las subrutinas empleadas en el caso del NVTSLIT

| SUBROUTINA | SUBROUTINAS INVOCADAS | ACCIÓN |
|------------|-----------------------|--|
| DIRECTOR | MCNVT | - Lee execu.dat - Abre ficheros de salida |
| MCNVT | FCC READCN | -Lee entrada.dat -Lee param.dat -Calcula dimensiones (x e y) de la celdilla de simulación a partir de N (número de partículas) y de la densidad. -Aplica reglas de Lorentz-Berthelot para el cálculo de los parámetros de Lennard-Jones en el caso de mezclas |
| FCC | | -Generación de la configuración inicial (fcc) |
| READCN | | -Alternativa: Lectura de la configuración inicial |
| MCNVT | | -Cálculo de las correcciones de largo alcance |
| SUMUP | | -Cálculo de la energía inicial y del virial -Chequeo de solapamientos |
| MCNVT | WRITECN | -Selección de partícula -Movimiento al azar de la misma -Aplicación de criterios de aceptación -Cálculo de Vn y P -Acumulación de valores medios para todas las configuraciones, es decir, para las N*ciclos configuraciones creadas -Ajuste del valor de DRMAX |
| ENERGY | | -Cálculo de la energía de interacción de esa partícula con el resto, al igual que con las paredes del sólido, para obtener la energía de la nueva configuración y el incremento de la misma con respecto a la configuración anterior -Cálculo de la energía total del sistema |
| WRITECN | | -Escritura en ficheros de las coordenadas finales |
| MCNVT | WRITECN | -Cálculo de las fluctuaciones y los valores medios V/N y P |
| WRITECN | | -Escritura en ficheros de los parámetros ajustados |

4.1. DEFINICIÓN DE VARIABLES.

Las variables principales que maneja el programa de simulación se pueden clasificar dentro de cuatro grupos.

- Condiciones de operación
- Parámetros de interacción
- Parámetros de muestreo
- Parámetros de ejecución

- **CONDICIONES DE OPERACIÓN.** Las variables que determinan las condiciones de operación en la simulación son las siguientes:
 - N° partículas
 - Volumen
 - Temperatura.

Estas tres variables permanecen constantes a lo largo de la simulación y determinan el colectivo en el que se está trabajando, como ya se ha mencionado en la introducción. Las variables relacionadas con las mencionadas anteriormente son la densidad y las dimensiones de la celdilla de simulación. Estas variables son función del número de partículas, del volumen y del ancho de poro que se introduce como entrada en el programa.

- **PARÁMETROS DE INTERACCIÓN.** Estas variables son las siguientes:
 - σ_{ff} : Diámetro de Lennard-Jones de la molécula de fluido.
 - ε_{ff} : Parámetro energético de Lennard-Jones de la molécula de fluido.
 - σ_s : Diámetro de Lennard-Jones del sólido (carbono en nuestro caso).
 - ε_s : Parámetro energético de Lennard-Jones del sólido (carbono).
 - RCUT: Distancia de corte para la interacción fluido-fluido.
 - RCUTS: Distancia de corte para la interacción fluido-sólido.

Los cuatro primeros términos corresponden a los parámetros de interacción fluido-fluido y fluido sólido. Con ellos se puede reducir las magnitudes para trabajar con unas unidades que facilitan la labor de programación.

Las ecuaciones empleadas para transformar variables absolutas en variables reducidas son las siguientes:

$$T^* = \frac{T_{abs} \cdot k_B}{\varepsilon} \quad (15)$$

$$P^* = \frac{P_{abs} \cdot \sigma^3}{\varepsilon} \quad (16)$$

$$\rho^* = \rho_{abs} \cdot \sigma^3 \quad (17)$$

En el caso de NVTBOX los parámetros empleados para reducir las variables son los del fluido. Por su parte, en el NVTSLIT se emplean los parámetros de interacción cruzados fluido-sólido.

En la interacción fluido-fluido, se establece una distancia de corte (RCUT). El valor de esta distancia determina el alcance máximo de interacción con cada una de las demás partículas así como las interacciones que van a ser despreciadas. El hecho de incluir la distancia de corte hace necesario el empleo de correcciones de largo alcance pero tiene la ventaja de economizar el tiempo de cálculo. En el programa que incluye el sólido (NVTSLIT), se incluye también una distancia de corte entre las partículas y las paredes del sólido (RCUTS)

- **PARÁMETROS DE MUESTREO.** Las variables consideradas de muestreo son las siguientes:
 - RMIN: Distancia mínima entre dos partículas.
 - DRMAX: Desplazamiento máximo.
 - IRATIO: Frecuencia de ajuste.

El valor de RMIN representa la distancia mínima entre dos partículas sin que ambas se consideren solapadas, por lo tanto, da idea de las restricciones impuestas en los rechazos directos de configuraciones.

El desplazamiento máximo (DRMAX) se ajusta a lo largo de la simulación para que el *ratio* de aceptación de las configuraciones generadas tenga un valor igual a 0,5. Drmax determina el mayor espacio posible de traslación y el valor al que tiende está relacionado con la densidad del medio.

El parámetro IRATIO determina cada cuántas configuraciones se evalúa el *ratio* de aceptación con objeto de ajustar el valor del desplazamiento máximo.

- **PARÁMETROS DE EJECUCIÓN.** Las variables englobadas dentro de este grupo son las siguientes:
 - NRUN: N° ejecuciones
 - N° ciclos
 - IPRINT: Frecuencia de impresión.
 - IFDIST: Frecuencia de muestreo de distribución.

El número de ejecuciones (NRUN), representa las veces que se repite la generación de NC configuraciones, siendo NC el número de partículas por el número de ciclos. Estas ejecuciones son consecutivas, almacenándose como distribución inicial de la ejecución i , la distribución final de la ejecución $i-1$. En cada ejecución se generan y almacenan todos los ficheros de salida. La utilidad de esta forma de operación es separar configuraciones generadas durante el período previo a la estabilización de otras generadas cuando el sistema está equilibrado. Estas últimas se utilizan para calcular las variables medias de presión y energía que proporciona el programa. Si se hiciese la media de todas las variables, incluyendo las correspondientes a las configuraciones previas al equilibrio, el valor obtenido no sería representativo.

El número de ciclos está relacionado con la cantidad de configuraciones que se crean a partir de un número de partículas y ejecuciones dado. Se sabe que un paso de Monte Carlo consiste en la generación de una configuración.

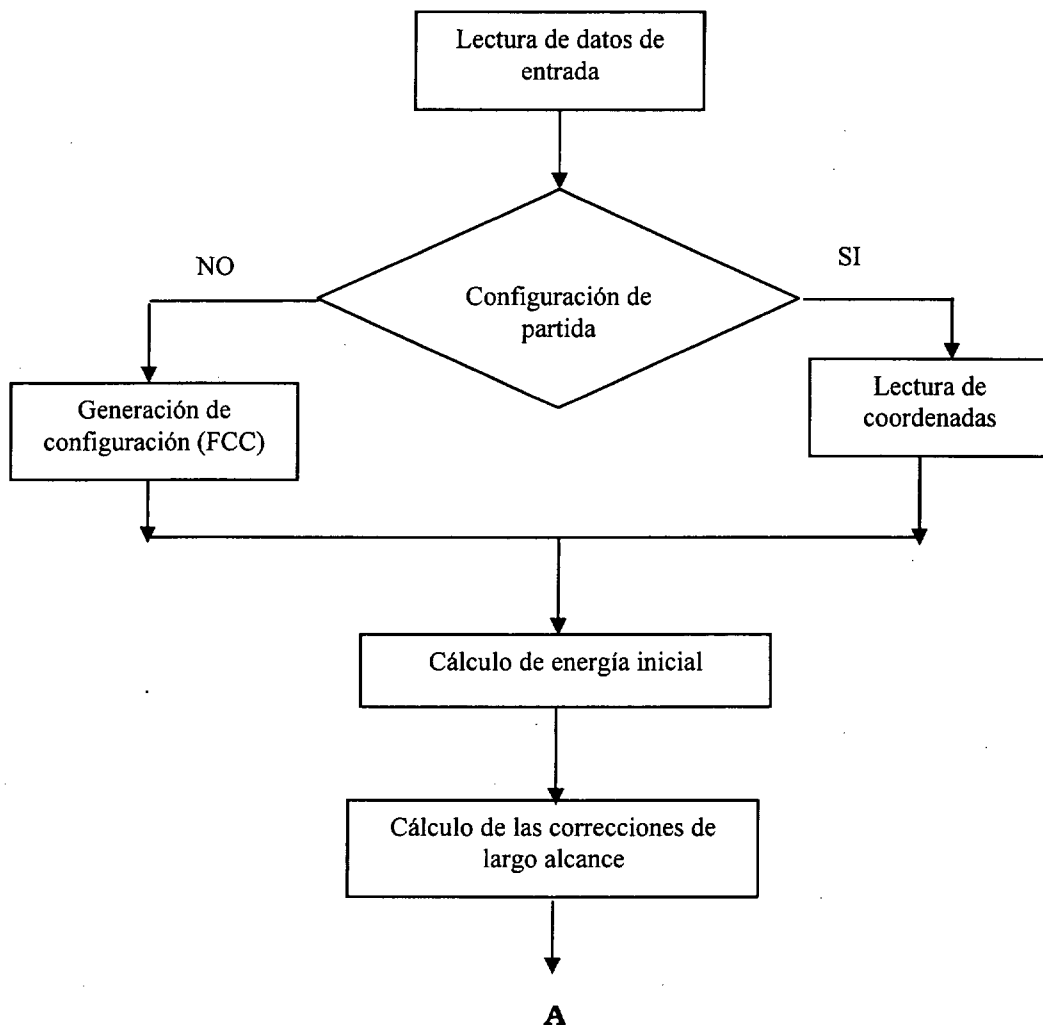
Se ha denominado ciclo a la generación de N configuraciones siendo N el número de partículas, es decir, en cada ciclo existen N pasos de Monte Carlo.

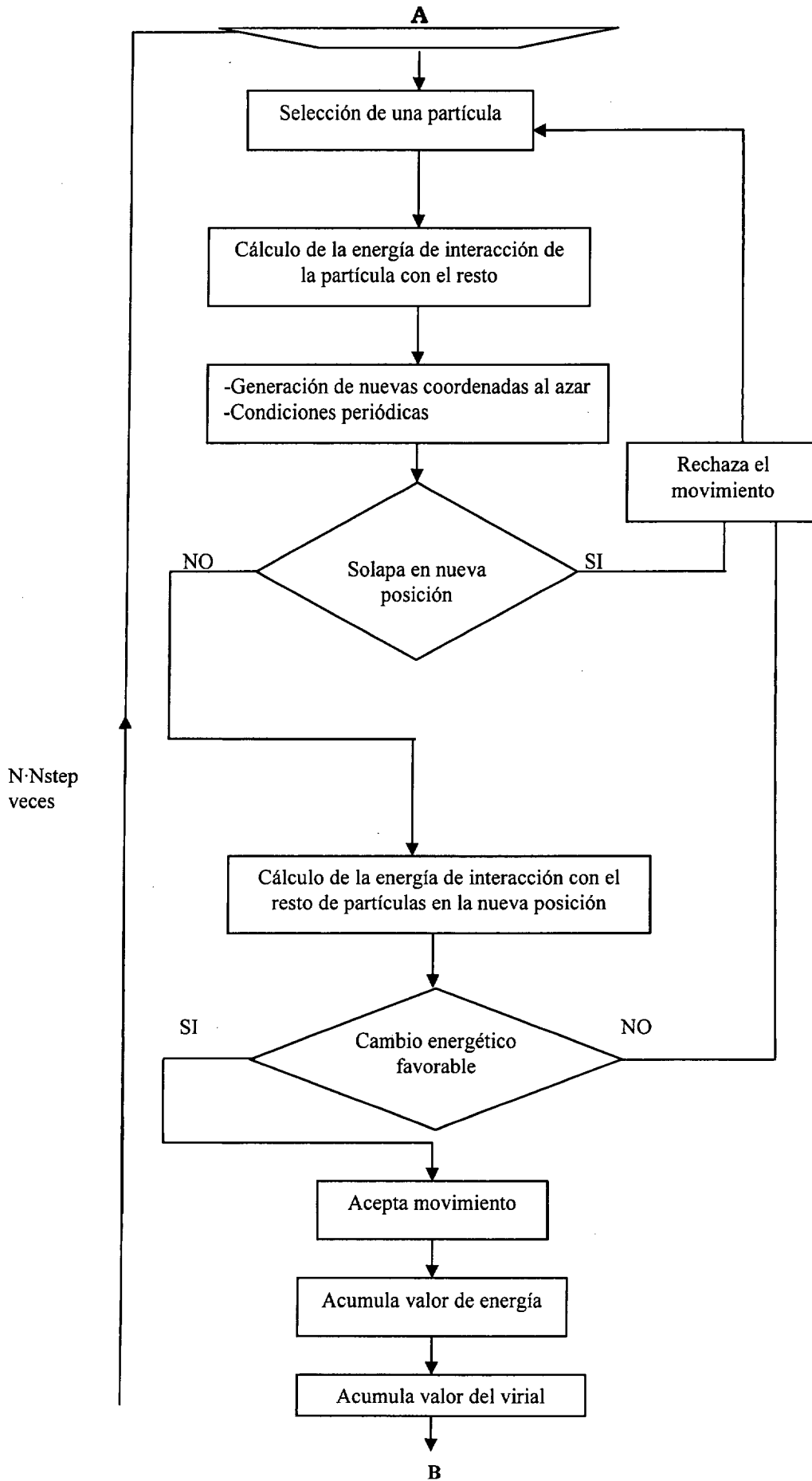
El parámetro IPRINT representa cada cuántas configuraciones se imprimen los valores de las variables clave para conocer el equilibrado del sistema.

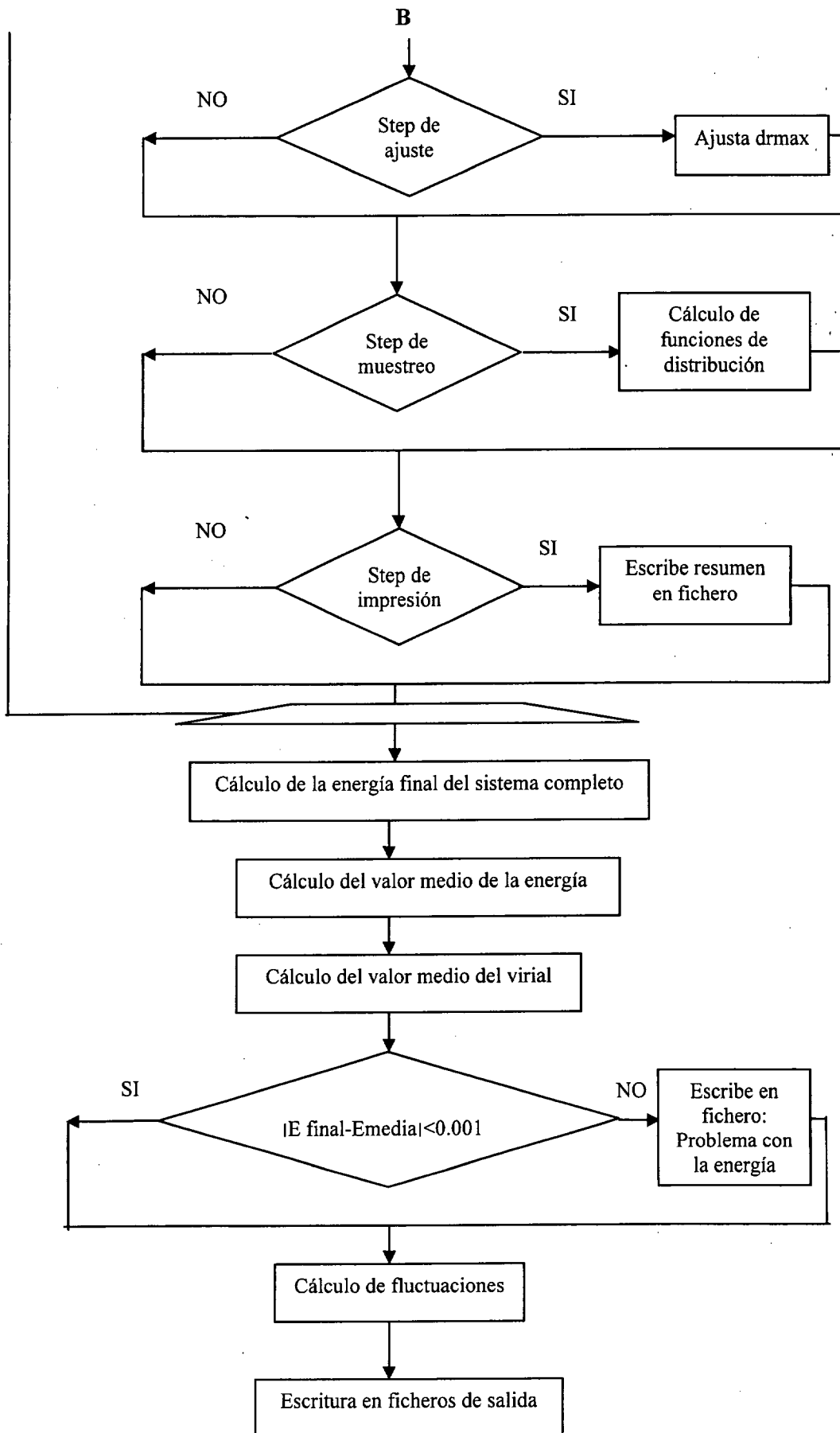
El valor de IFDIST representa cada cuántas configuraciones se almacena una de ellas para representar las funciones de distribución (perfiles de densidad).

4.2. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA PRINCIPAL (MCNVT)

A partir de la descripción realizada anteriormente y conocido el procedimiento de cálculo del programa de simulación de Monte Carlo para el colectivo NVT se puede establecer el siguiente diagrama de flujo.







5. RESULTADOS DE LA SIMULACION DEL COMPORTAMIENTO DE LA FASE GASEOSA (NVTBOX).

5.1. PARÁMETROS DE SIMULACIÓN: EFECTO N° CICLOS, N° PARTÍCULAS.

Se sabe que un paso de Monte Carlo consiste en la generación de una configuración. Se ha denominado ciclo a la generación de N configuraciones siendo N el número de partículas, es decir, en cada ciclo existen N pasos de Monte Carlo. En este estudio se analizará el efecto del número de ciclos y del número de partículas en la estabilización del valor de la presión y la energía. Ambos efectos se tratarán de forma individual en los dos primeros estudios y de forma conjunta en el tercero.

En los tres casos, el fluido es el argón. Se ha trabajado a una temperatura reducida de dos que equivale a 239,59 K. En el estudio del número de ciclos, el número de partículas es igual a 108. En el estudio del número de partículas se ha trabajado con 2500 ciclos.

5.1.1. EFECTO DEL NÚMERO DE CICLOS.

Para comprobar este efecto se ha llevado a cabo una serie de simulaciones en las que se ha mantenido constante el resto de las variables de entrada: densidad, temperatura y número de partículas, al igual que el resto de parámetros de ajuste del programa (distancias mínimas de interacción y distancias de corte). En este estudio, se analizarán las fluctuaciones de la energía y de la presión. Estas fluctuaciones son una medida de la desviación estándar de cada una de las variables mencionadas. Valores altos de fluctuación implican un error o incertidumbre elevado en el cálculo. En todos los casos interesará que la varianza sea pequeña y se tratará de comprobar el número de ciclos óptimo.

Con respecto a la estabilización de la presión y la energía a lo largo de las diferentes configuraciones generadas durante la simulación, no se aprecia mucha diferencia entre simulaciones realizadas con distintos ciclos. Lo que sí se comprueba es que, por lo general, a mayor número de ciclos los valores de presión y energía tienen una menor fluctuación. Esto es debido a que al variar sólo el número de ciclos, el número de configuraciones creadas es distinto en cada simulación, es decir, se generan cadenas de Markov de diferente longitud, y se obtendrá en cada caso la media de la presión y la energía. Debido a esto, se llevará a cabo más adelante un estudio que trate conjuntamente el efecto del número de ciclos y de partículas para un número de configuraciones establecido.

Cabe señalar que a densidades elevadas, son necesarias un número mayor de configuraciones para conseguir la estabilización de la presión y la energía.

Para concluir con el estudio del efecto del número de ciclos se va a proceder a una comparación entre la fluctuación de la energía y la presión a distintos valores de densidad. La fluctuación es la raíz cuadrada de la varianza y ambos parámetros ofrecen una información similar acerca de la incertidumbre en el cálculo.

En la tabla 4 aparecen los valores necesarios para estudiar el efecto del número de ciclos para una ρ^* (densidad reducida) de 0,2. En esta tabla, P^* equivale a la presión reducida obtenida de la simulación y Un^* es la energía reducida obtenida a partir de la simulación. Cuando se hace referencia a P y Un estas magnitudes son absolutas y se encuentran en unidades del S.I.

Tabla 4

| Ciclos | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|--------|-------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 300 | 0,331 | -1,287 | 0,07 | 0,06 | 0,006 | 0,004 |
| 1500 | 0,327 | -1,299 | 0,05 | 0,05 | 0,002 | 0,002 |
| 2500 | 0,333 | -1,291 | 0,07 | 0,08 | 0,006 | 0,006 |
| 3500 | 0,329 | -1,301 | 0,07 | 0,08 | 0,006 | 0,007 |

La figura 2 representa la relación entre la fluctuación de la presión y la energía con el número de ciclos, para una densidad reducida igual a 0,2. Los valores representados corresponden a los datos obtenidos en la segunda ejecución.

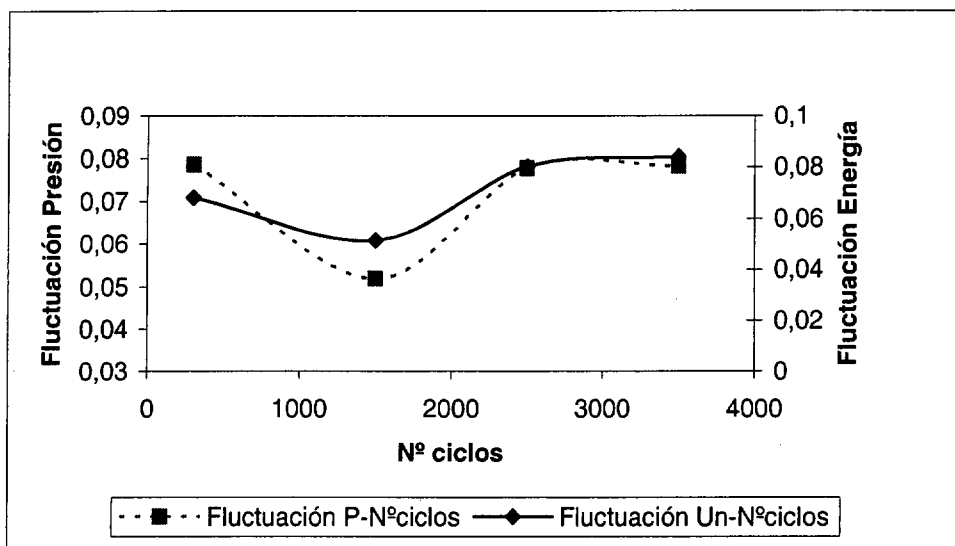


Figura 2. Relación de la fluctuación de presión y energía con el número de ciclos para una densidad reducida igual a 0,2.

Con un valor de densidad reducida de 0,6 se obtienen los datos que aparecen en la tabla 5.

Tabla 5

| Ciclos | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|--------|-------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 1500 | 1,743 | -3,754 | 0,30 | 0,09 | 0,091 | 0,009 |
| 2500 | 1,747 | -3,754 | 0,30 | 0,04 | 0,090 | 0,0009 |
| 3500 | 1,762 | -3,746 | 0,28 | 0,09 | 0,077 | 0,009 |

La figura 3 representa la fluctuación de la presión y la energía para una densidad reducida $\rho^* = 0,6$.

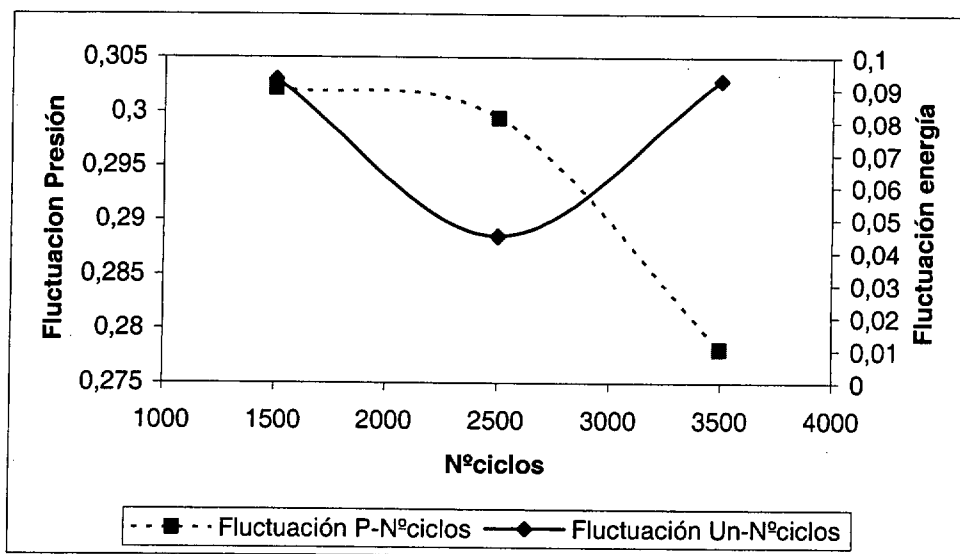


Figura 3. Relación de la fluctuación de presión y energía con el número de ciclos para una densidad reducida igual a 0,6.

La representación de la varianza con una densidad reducida de 0,8 se ha realizado a partir de los datos de la tabla 6.

Tabla 6

| Ciclos | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|--------|-------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 1500 | 5,201 | -4,772 | 1,81 | 0,36 | 3,28 | 0,133 |
| 2500 | 5,211 | -4,771 | 0,44 | 0 | 0,193 | -0,0009 |
| 3500 | 5,263 | -4,759 | 0,44 | 0,10 | 0,196 | 0,010 |

Las siguiente figura representa las varianzas para una $\rho^* = 0,8$.

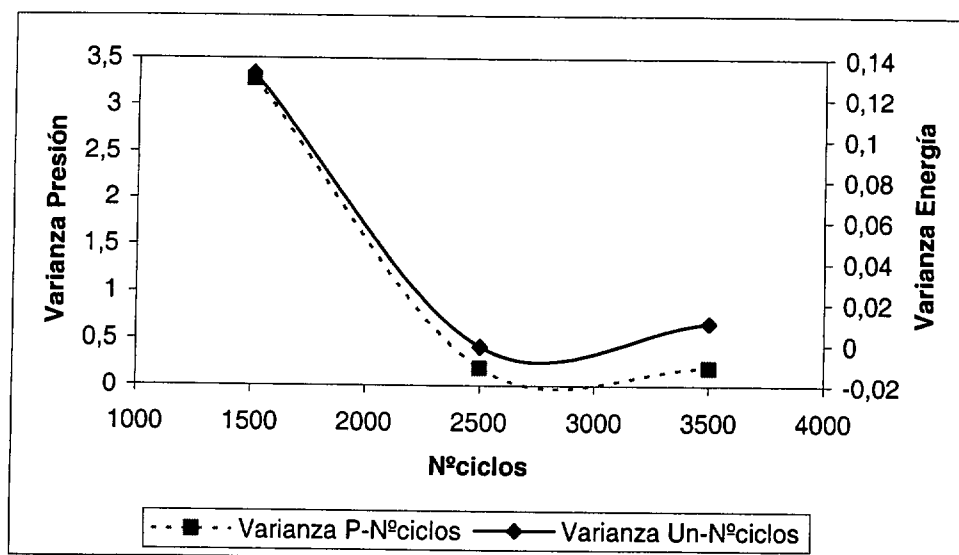


Figura 4. Relación de la varianza de presión y energía con el número de ciclos para una densidad reducida igual a 0,8.

A medida que aumenta la densidad, se puede apreciar una tendencia ascendente en la varianza de la energía para un número de ciclos elevado.

En cuanto a la varianza de la presión, la tendencia general indica que un mayor número de ciclos implica una varianza de presión inferior.

Si se tuviese que elegir el número de ciclos óptimo nos quedaríamos con uno intermedio de forma que se minimice, en la medida de lo posible, la varianza de estos dos parámetros. Ese número podría estar en torno a los 2500, 3000 ciclos como puede apreciarse en las gráficas anteriores.



5.1.2. EFECTO DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS.

Al igual que en el caso anterior, se han dejado constantes las variables de entrada excepto el número de partículas para poder así comprobar el efecto del mismo en la estabilización de la presión y la energía.

El número de configuraciones va a ser el número de ciclos por el número de partículas que forman parte del sistema. Si permanecen constantes todas las variables de entrada excepto el número de partículas, se creará un mayor número de configuraciones en aquellas simulaciones en las que se incluya un número elevado de partículas. Un número más o menos elevado de partículas está relacionado con la consideración de un mayor o menor tamaño del sistema para su análisis.

En la tabla 7 se recogen los datos antes indicados para un valor de densidad reducida igual a 0,2.

Tabla 7

| Nº partículas | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|---------------|-------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 32 | 0,327 | -1,273 | 0,14 | 0,14 | 0,020 | 0,019 |
| 108 | 0,332 | -1,294 | 0,08 | 0,08 | 0,006 | 0,006 |
| 256 | 0,332 | -1,297 | 0,05 | 0,05 | 0,002 | 0,002 |
| 500 | 0,328 | -1,301 | 0,04 | 0,06 | 0,001 | 0,004 |

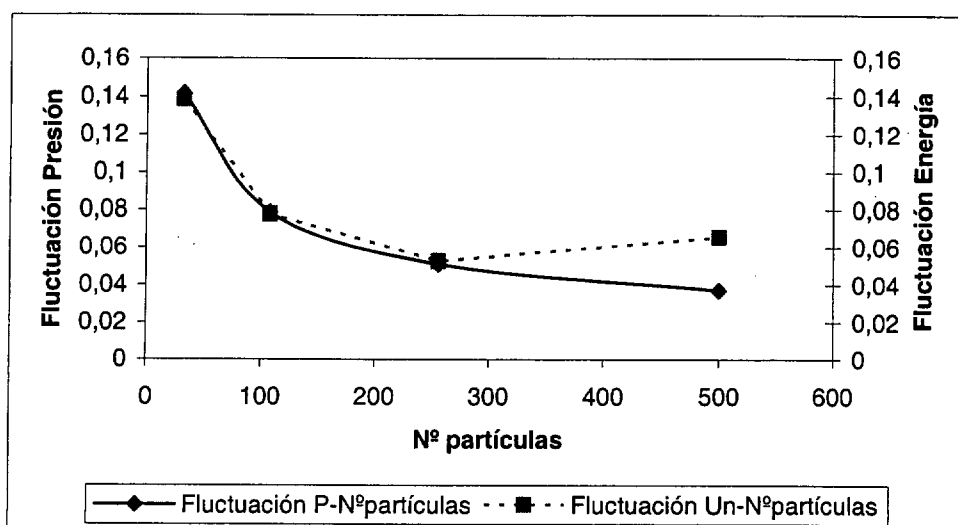


Figura 5. Fluctuación de la presión frente al número de partículas para una densidad reducida de 0,2.

Los datos obtenidos con un valor de densidad igual a 0,6 se recogen en la tabla 8.

Tabla 8

| N° partículas | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|---------------|-------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 108 | 1,743 | -3,754 | 0,44 | 0,11 | 0,191 | 0,013 |
| 256 | 1,767 | -3,746 | 0,28 | 0,04 | 0,079 | 0,002 |
| 500 | 1,739 | -3,759 | 0,20 | 0,15 | 0,042 | 0,022 |

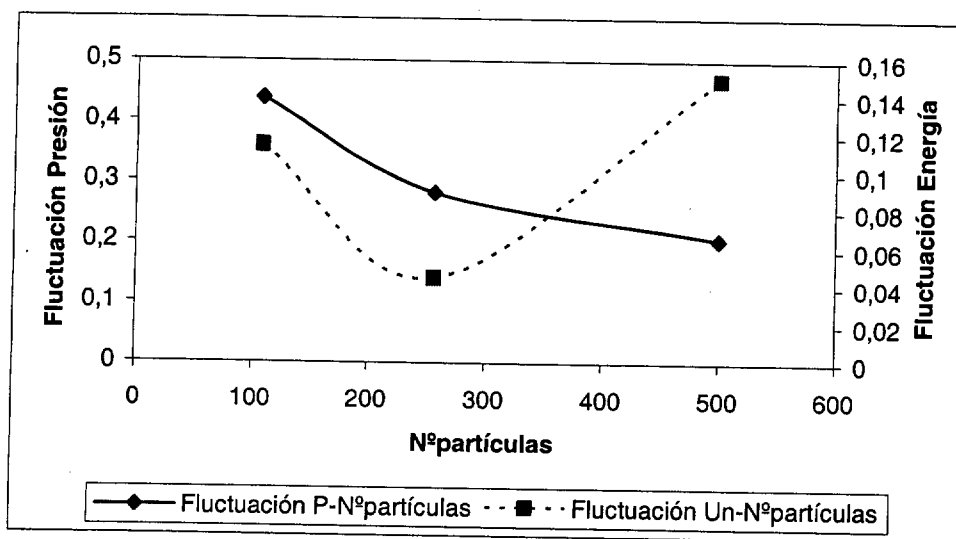


Figura 6. Fluctuación de la presión y de la energía frente al número de partículas para una densidad reducida de 0,6.

Con un valor de densidad reducida de 0,8, los resultados obtenidos aparecen en la tabla 9.

Tabla 9

| Nº partículas | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|---------------|-------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 108 | 5,159 | -4,774 | 0,76 | 0,17 | 0,572 | 0,031 |
| 256 | 5,24 | -4,763 | 0,42 | 0,15 | 0,180 | 0,023 |
| 500 | 5,283 | -4,759 | 0,31 | 0 | 0,106 | -0,123 |

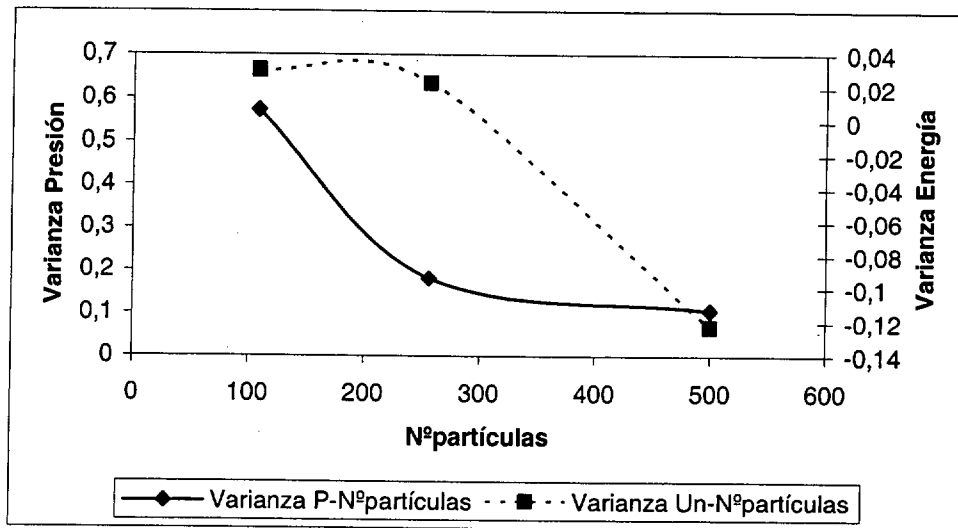


Figura 7. Varianza de la presión y de la energía frente al número de partículas para una densidad reducida de 0,8.

Con respecto a las variaciones de la fluctuación con el número de partículas podemos comprobar (figura 5) que a medida que aumenta este valor se reduce considerablemente la fluctuación. Como se ha comprobado en el estudio del número de ciclos, la fluctuación de la energía tiene una tendencia distinta que la de la presión. Este efecto se pone de manifiesto principalmente a densidades bajas ($\rho^* = 0,4$) y, en este caso, con números de partículas altos.

Con una densidad reducida de 0,6 se aprecia la misma tendencia en el comportamiento de la fluctuación de la energía que en el caso en el que se variaba el número de ciclos. Esta tendencia se aprecia en la figura 6 y pone de manifiesto un aumento de la fluctuación de la energía para un número de partículas elevado.

En la figura 7 se puede comprobar que para una densidad reducida de 0,8, la tendencia de la energía y la presión en cuanto a su estabilización con el número de ciclos es la misma.

De este estudio se puede obtener como conclusión que un n° de partículas medio que permite minimizar los valores de fluctuación tanto de presión como de energía, va a estar en torno a las 500 partículas.

Estos dos estudios se van a completar con un tercero en el que se va a considerar el efecto conjunto del número de ciclos y partículas para un número de configuraciones dado.

5.1.3. EFECTO CONJUNTO DEL NÚMERO DE CICLOS Y DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS.

Para tener en cuenta que la variación en el número de partículas y de ciclos implica la creación de un número distinto de configuraciones se ha realizado este tercer estudio. En el mismo, se generarán, en todos los casos, el mismo número de configuraciones, combinando para ello el número de ciclos y partículas. El número de configuraciones en el estudio va a ser igual a un millón. En cada simulación se han realizado tres ejecuciones, por lo que se va a generar en cada caso un total de tres millones de configuraciones. Según la experiencia sabemos que éste es un valor suficiente para el sistema estudiado ya que alcanzamos, en todos los casos, la estabilización del mismo. No obstante, dicha estabilización puede producirse antes o después en función del valor relativo ciclos/partículas.

En las simulaciones se ha dejado constante el valor de la densidad reducida de argón (0,315) y se ha elegido un valor de temperatura reducida de 2 (239,59 K). El ancho de celda seleccionado ha sido en todos los casos igual a 6 veces el valor de sigma fluido-fluido.

Con estos valores se han llevado a cabo cinco simulaciones con los siguientes datos:

Tabla 10

| Caso | Nº partículas | Nº ciclos |
|------|---------------|-----------|
| 1 | 100 | 10000 |
| 2 | 250 | 4000 |
| 3 | 500 | 2000 |
| 4 | 864 | 1200 |
| 5 | 1372 | 730 |

Para que el tratamiento de los datos sea más sencillo, se ha numerado el conjunto de simulaciones de uno a cinco.

En un estudio preliminar se ha comprobado que tanto los parámetros de estabilización de la simulación como los valores de presión y energía permanecen constantes para el número de configuraciones generadas.

Con el objetivo de comprobar en qué caso se consigue una estabilización más rápida se ha representado los valores anteriores frente a un número de configuraciones inferior al total.

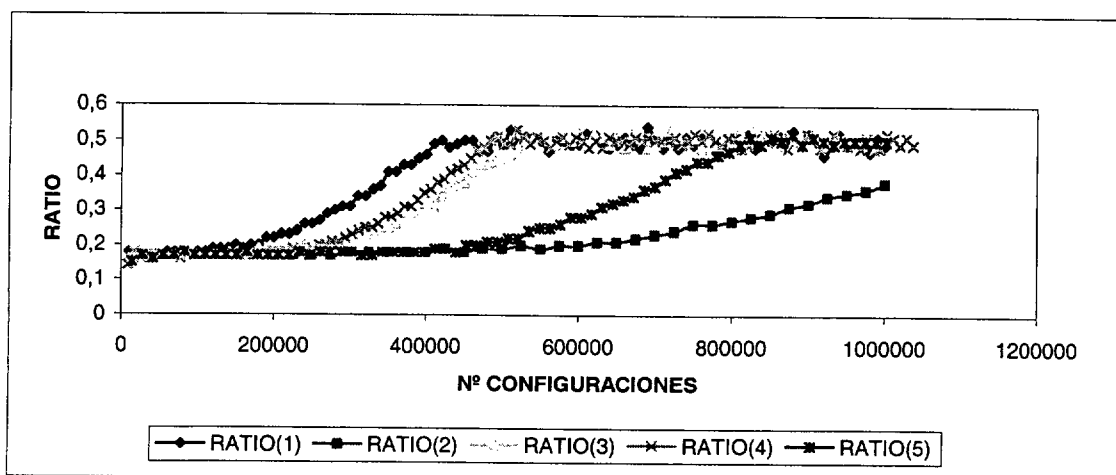


Figura 8. Estabilización del ratio frente al número de configuraciones

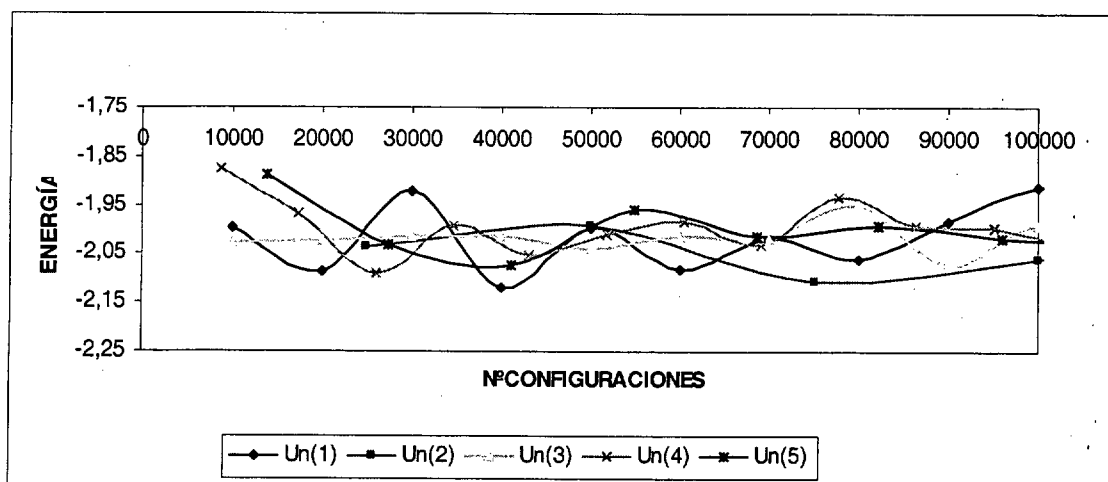


Figura 9. Estabilización de la energía frente al número de configuraciones

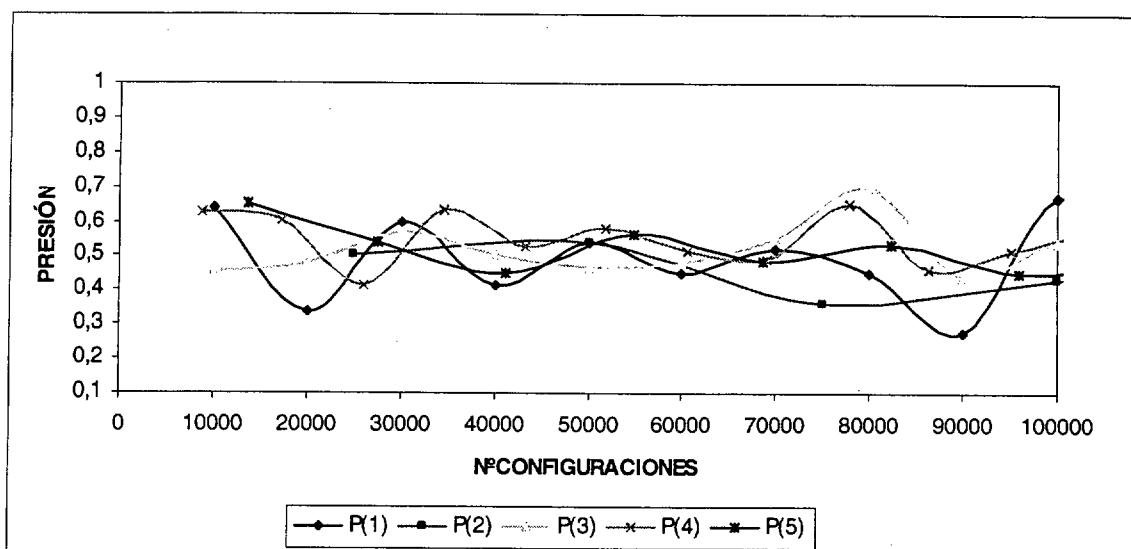


Figura 10. Estabilización de la presión frente al número de configuraciones

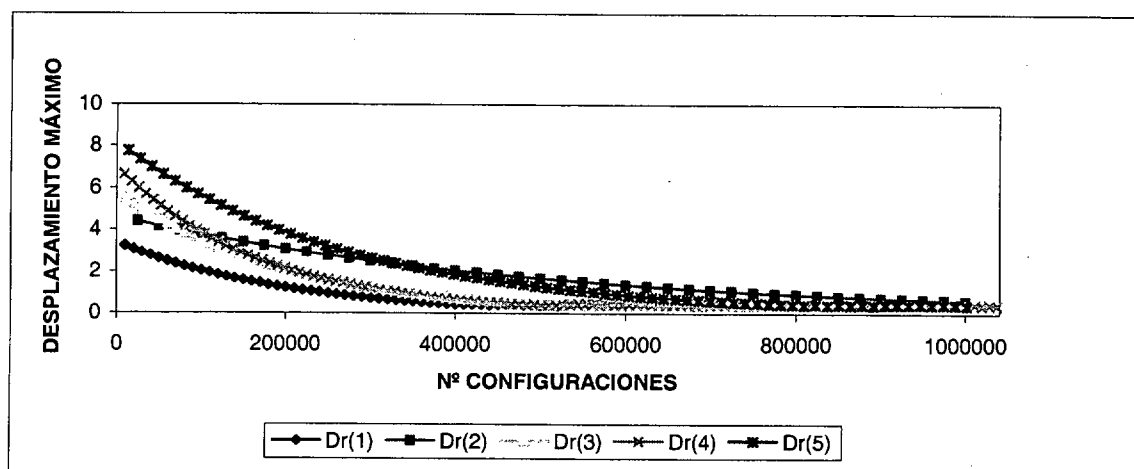


Figura 11. Estabilización del desplazamiento máximo frente al número de configuraciones

Podemos observar que la presión y la energía parecen estabilizadas prácticamente desde el principio, mientras que para el ratio de aceptación y el desplazamiento máximo distinguimos claramente una tendencia. El desplazamiento máximo determina la zona de muestreo en la que se lleva a cabo la simulación y será ajustado, a lo largo de la simulación, como lo recomienda el algoritmo de Metrópolis. El ratio de aceptación determina el número de configuraciones aceptadas, ya que las generadas sólo dependen del número de partículas y del número de ciclos. Como se ha visto en la descripción del programa, el valor del desplazamiento máximo se va ajustando a lo largo de la simulación para hacer que el ratio de aceptación tienda a 0.5, es decir, para conseguir que se acepten la mitad de las configuraciones generadas. El valor del desplazamiento máximo y el del ratio se ajusta durante la simulación con mayor o menor facilidad en función de la relación ciclos/partículas ya que el número de configuraciones creadas en cada caso es igual.

La simulación para la que conseguimos una estabilización del ratio y del desplazamiento máximo con un menor número de configuraciones es para la primera que corresponde a 100 partículas y 10000 ciclos. A ésta le sigue la simulación 4 con 864 partículas y 1200 ciclos y la simulación 5 con 1372 partículas y 730 ciclos. Con esto podríamos decir que se consigue una estabilización más rápida en casos extremos, o para un número de ciclos muy alto o para un número de partículas muy alto. En los casos intermedios vamos a necesitar un número de configuraciones superiores para alcanzar dicha estabilización.

Los resultados anteriores se explican atendiendo al tamaño del sistema creado y a la sensibilidad del mismo. En los sistemas con un número bajo de partículas el tamaño de la caja de simulación será inferior, ya que este parámetro depende del número de partículas y de la densidad que en este caso permanece constante. Los sistemas pequeños son sensibles en cuanto a la estabilización ya que cada una de las configuraciones es muy representativa en la media. Como se ha fijado también el número de configuraciones, a los sistemas calificados como pequeños, les corresponde un número de ciclos elevado. Esto hace que se amortigüe en gran medida la elevada sensibilidad de

estos sistemas. Por este motivo, la estabilización es más rápida en el primer caso.

Por su parte, las configuraciones de sistemas grandes, formados por un mayor número de partículas, son menos representativas de la media. Por este motivo, estos sistemas son menos sensibles. Esto hace que el sistema también se estabilice antes a pesar de que el número de ciclos sea bajo. En este caso, no sería necesaria la amortiguación que desarrolla este parámetro. Es importante señalar, que estos razonamientos son válidos siempre que se parta de una distribución inicial homogéneamente distribuida. En el caso de que no existiese tal distribución, la estabilización sería más lenta en aquellos sistemas formados por más partículas.

El programa de simulación proporciona valores de fluctuación y varianza de la presión y la energía como variables de salida. Por otra parte, en lo referente al ratio y al desplazamiento máximo no tenemos información acerca de su mayor o menor fluctuación en cada caso, pues no son las variables objeto de estudio. Nos va a interesar saber, para un número fijo de configuraciones, en qué caso tenemos una mayor fluctuación de estas variables. Para ello, se calculará el valor de la suma de residuos como se verá más adelante.

Una vez fijado el valor de las configuraciones en las que se estabilizan los valores de ratio y desplazamiento máximo, hemos calculado la media y la moda de estas variables para poder hacer el cálculo de la suma de residuos. En el cálculo de la suma de los residuos se ha considerado que la moda es el valor verdadero. Del valor de la suma de residuos se ha hecho la media, teniendo en cuenta en cada caso para cuantos datos estábamos haciendo el estudio, siendo idéntico el número de configuraciones generadas. Las expresiones empleadas para este cálculo aparecen a continuación. El parámetro A , puede ser en este caso, tanto el ratio como el desplazamiento máximo. El valor de A_i para $i=1$, corresponde al ratio o al desplazamiento máximo en la primera configuración a partir de la cual se considera el sistema estabilizado.

$$\text{Residuo}A = \sum_{i=1}^{i=n} A_i - \text{Moda} \quad (18)$$

$$\text{Residuo}_{\text{medio}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} A_i - \text{Moda}}{n}$$

Los datos obtenidos una vez realizados los tratamientos anteriores se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 11. Datos para el cálculo de la suma de residuos del ratio y el desplazamiento máximo.

| CASO | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Configuraciones para estabilización | 50000 | 150000 | 150000 | 60480 | 96040 |
| Ratio en estabilización | 0,5 | 0,51 | 0,51 | 0,51 | 0,51 |
| Desplazamiento máximo en estabilización | 0,43 | 0,41 | 0,41 | 0,43 | 0,43 |
| Media ratio | 0,501 | 0,499 | 0,500 | 0,500 | 0,501 |
| Desviación estándar ratio | 0,015 | 0,012 | 0,013 | 0,013 | 0,012 |
| Moda ratio | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Residuo ratio | 0,068 | 0,018 | 0,051 | 0,062 | 0,031 |
| Residuo ratio medio ($\cdot 10^{-3}$) | 0,231 | 0,155 | 0,179 | 0,176 | 0,145 |
| Media desplazamiento máximo | 0,409 | 0,408 | 0,408 | 0,407 | 0,407 |
| Desviación estándar desplazamiento máximo | 0,017 | 0,013 | 0,015 | 0,016 | 0,014 |
| Moda desplazamiento máximo | 0,42 | 0,41 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Residuo desplazamiento máximo | 0,123 | 0,022 | 0,083 | 0,113 | 0,052 |
| Residuo desplazamiento máximo medio ($\cdot 10^{-3}$) | 0,414 | 0,190 | 0,292 | 0,319 | 0,245 |

Como ya hemos comentado antes se ha realizado la suma de residuos media. El número de datos que consideremos para calcular el valor de la moda, va a influir en el valor de la suma de residuos. Por este motivo no podríamos comparar esta variable en las distintas simulaciones, que es en definitiva, lo que nos interesa. El valor medio, en cambio, sí que puede ser comparado porque resulta independiente del volumen de datos tomados para hacer el cálculo. Este valor tiene un significado muy próximo al de la desviación estándar que también aparece en la tabla 11.

A la vista de los resultados recogidos en la tabla, podemos afirmar que no encontramos diferencias significativas en lo referente a la fluctuación del ratio y el desplazamiento máximo para los distintos casos. El valor de la suma de residuos media y el de la desviación estándar no presenta grandes diferencias en las distintas simulaciones. Por este motivo, la fluctuación en el ratio y el desplazamiento máximo no es un criterio determinante a la hora de seleccionar un par n° ciclos- n° partículas y nos vamos a centrar en la evolución de la fluctuación en la presión y la energía para llevar a cabo dicha selección.

A continuación se representa el valor de la fluctuación de la presión y la energía para cada uno de los casos. Los datos representados se incluyen en la siguiente tabla:

Tabla 12

| Caso | Nº ciclos | Nº partículas | P* | Un* | Fluctuación P | Fluctuación Un | Varianza P | Varianza Un |
|------|-----------|---------------|--------|--------|---------------|----------------|------------|-------------|
| 1 | 10000 | 100 | 0,5092 | -2,002 | 0,16 | 0,09 | 0,027 | 0,009 |
| 2 | 4000 | 250 | 0,5187 | -2,011 | 0,11 | 0,07 | 0,011 | 0,005 |
| 3 | 2000 | 500 | 0,5126 | -2,013 | 0,08 | 0,09 | 0,006 | 0,008 |
| 4 | 1200 | 864 | 0,5141 | -2,007 | 0,06 | 0,13 | 0,004 | 0,016 |
| 5 | 730 | 1372 | 0,511 | -2,008 | 0,05 | 0,14 | 0,002 | 0,021 |

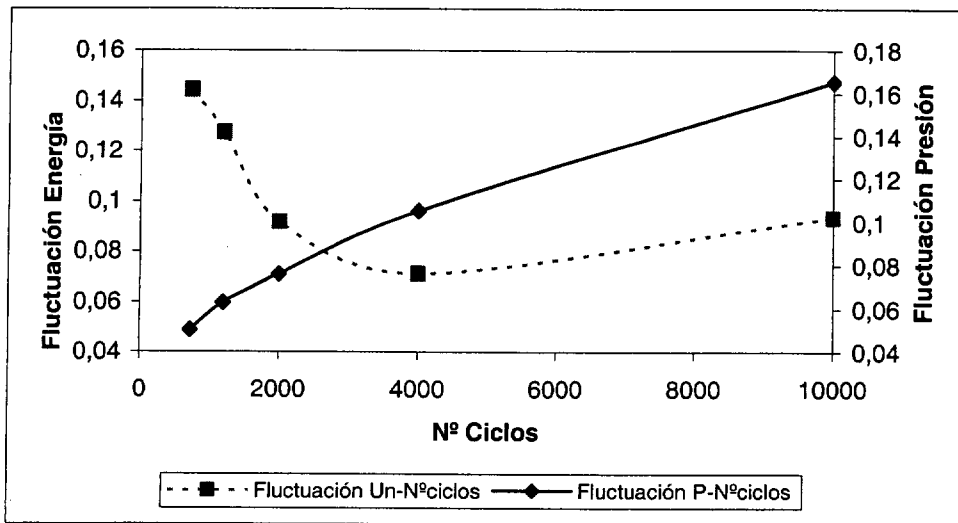


Figura 12. Representación de la fluctuación de la presión y la energía frente al número de ciclos.

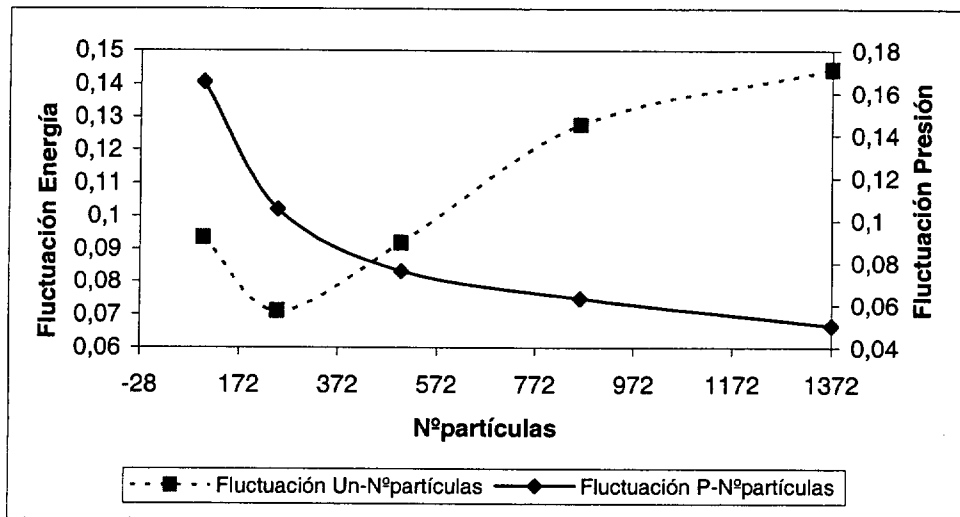


Figura 13. Representación de la fluctuación de la presión y la energía frente al número de partículas.

En la figura 12 se representa la variación de la fluctuación de la presión y la energía frente al número de ciclos. Con respecto a la fluctuación de la presión se puede observar una tendencia clara. Este valor aumenta a medida que aumenta el número de ciclos, o lo que es lo mismo en nuestro caso, según disminuye el número de partículas. Desde el punto de vista de la fluctuación de la presión nos interesará trabajar con un n° de partículas alto y un n° de ciclos bajo.

La fluctuación de la energía, por su parte, sigue una tendencia algo distinta. Por un lado, disminuye a medida que aumenta el número de ciclos hasta llegar a un valor de n° de ciclos a partir del cual aumenta. Se podría elegir el valor de 4000 ciclos como aquel en el que conseguimos el mínimo en fluctuación de la energía.

En la figura 13, que representa la variación de la fluctuación de P y Un con respecto al número de partículas involucradas en las simulaciones, vemos que la tendencia coincide con la explicada en el caso del n° de ciclos. Según aumente el número de partículas la fluctuación en la presión va a disminuir. Por su parte, la fluctuación de la energía tendrá un valor mínimo para un número de partículas determinado que en este caso va a coincidir con 250 partículas.

De acuerdo con los razonamientos anteriores no se puede elegir un par n° partículas- n° ciclos para el cual se minimicen simultáneamente los valores de la fluctuación de la presión y de la energía. A la vista de los resultados obtenidos, un caso de compromiso con valores no excesivamente altos de fluctuación sería el caso de la simulación 3 con 500 partículas y 2000 ciclos. En las partes posteriores del proyecto se verá que es muy normal usar unos 2500 ciclos en distintos estudios y un número de partículas en todo caso superior a 250.

5.1. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

En estudios posteriores se tratará de validar los resultados de presión obtenidos a partir de la simulación comparando los mismos con los obtenidos con una ecuación de estado. En lo que se refiere a la energía, el programa se validará comparando dicho dato con el obtenido a partir del valor de energía interna residual empleando para su cálculo el método de Lee-Kesler.

5.2.1. COMPARACIÓN CON LA ECUACIÓN DE ESTADO.

En esta parte del trabajo se ha tratado comparar los datos obtenidos de la simulación con datos calculados a partir de una ecuación de estado, en concreto a partir de SRK³.

El fluido empleado en la simulación ha sido el argón. Como variables de entrada al programa se han fijado 256 partículas, 2500 ciclos y 2 ejecuciones en cada caso.

Los parámetros de interacción del argón son los siguientes:

$$- \sigma (\text{Ar}) = 3,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$- \varepsilon (\text{Ar}) = 1,65 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

En la siguiente tabla aparecen las condiciones de simulación junto al valor de presión obtenido de cada caso y junto al calculado a partir de la ecuación de estado.

³ SRK. Ecuación de estado de Soave Redlinch Kwong

Tabla 13

| T/K | V/cm ³ ·mol ⁻¹ | T* | ρ^* | P _{simulación} * | P _{SRK} * |
|-----|--------------------------------------|-------|----------|------------------------------|------------------------------|
| 75 | 894,6 | 0,626 | 0,026 | 0,752·10⁻² | 0,121·10⁻¹ |
| 100 | 1472 | 0,834 | 0,016 | 0,119·10⁻¹ | 0,121·10⁻¹ |
| 130 | 2044 | 1,084 | 0,012 | 0,119·10⁻¹ | 0,121·10⁻¹ |
| 100 | 613 | 0,834 | 0,039 | 0,231·10⁻¹ | 0,242·10⁻¹ |
| 100 | 8136 | 0,834 | 0,003 | 0,238·10⁻² | 0,242·10⁻² |

Salvo en el primer valor, los resultados obtenidos con los dos métodos son muy próximos.

Las desviaciones producidas en el primer valor pueden deberse a que a esa temperatura (75 K), el fluido considerado se encuentra prácticamente en estado líquido y en el programa de simulación sólo se ha incluido el primer coeficiente del virial para realizar el cálculo de la presión.

Con este estudio se consigue validar el programa empleado en la simulación al coincidir los valores obtenidos con el mismo con lo esperado teóricamente.

5.2.2. ISOTERMA PVT. COMPARACIÓN CON ECUACIÓN DE ESTADO.

A. BAJAS PRESIONES.

A partir de los datos empleados en el estudio anterior, y manteniendo constantes las mismas variables, se ha representado una isoterma a 100 K. Para esto, se ha realizado una simulación más con una densidad reducida de 0,01. Los datos obtenidos se recogen en la tabla 14 donde aparece también el valor de la presión y la densidad en unidades absolutas. A partir de la densidad expresada como n° moléculas/ m^3 , se ha calculado el valor del volumen molar expresado en cm^3/mol . En la tabla 14 aparecen también los valores de densidad reducida y volumen molar obtenidos con la ecuación de estado SRK.

Tabla 14

| ρ^* | P^* | $\rho/\text{moléculas}\cdot\text{m}^{-3}$ | P/bar | $V_{\text{sim}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ | ρ_{SRK}^* | $V_{\text{SRK}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|----------|---------------------|---|----------------|--|-----------------------|--|
| 0,016 | $1,19\cdot 10^{-2}$ | $4,09\cdot 10^{26}$ | 4,91 | $1,47\cdot 10^3$ | $1,58\cdot 10^{-2}$ | $1,50\cdot 10^3$ |
| 0,039 | $2,31\cdot 10^{-2}$ | $9,82\cdot 10^{26}$ | 9,55 | $6,13\cdot 10^2$ | $3,67\cdot 10^{-2}$ | $6,44\cdot 10^2$ |
| 0,003 | $2,38\cdot 10^{-3}$ | $7,40\cdot 10^{25}$ | 0,985 | $8,14\cdot 10^3$ | $2,86\cdot 10^{-3}$ | $8,26\cdot 10^3$ |
| 0,01 | $8,30\cdot 10^{-3}$ | $2,53\cdot 10^{26}$ | 3,43 | $2,37\cdot 10^3$ | $1,06\cdot 10^{-2}$ | $2,24\cdot 10^3$ |

Para comparar los valores de volumen molar calculados con el programa de simulación con los obtenidos teóricamente a partir de la ecuación de estado SRK se ha programado en Maple dicha expresión. Para resolver esta ecuación es necesario conocer los parámetros críticos del fluido con el que se está trabajando. Los valores del factor acéntrico junto con los de volumen, presión y temperatura crítica para el Ar se incluyen a continuación:

- $T_c = 150,85 \text{ K}$
- $P_c = 48,7 \text{ bar}$
- $V_c = 75000 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- $\omega = 0$

Con estos datos y con el valor de temperatura (constante) y de presión obtenido en cada simulación, se ha calculado la densidad reducida y el volumen molar en cada caso. Los datos obtenidos a partir de la ecuación SRK aparecen en la tabla 14.

Para comparar estos resultados con los obtenidos a partir de la simulación, se han representado ambas isotermas conjuntamente. En la figura 14 aparece también la serie de datos obtenida a partir de la ecuación de los gases ideales.

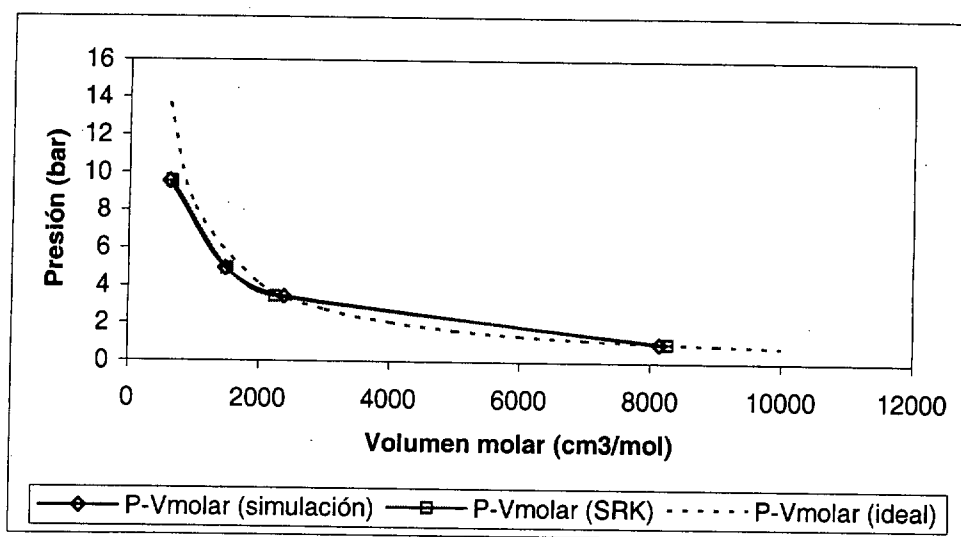


Figura 14. Isotermas Ar (100 K) obtenidas a partir del programa de simulación, a partir de la ecuación de estado SRK y a partir de la ecuación de los gases ideales a bajas presiones.

En la figura 14 se comprueba que las isotermas obtenidas con datos de simulación coinciden con las calculadas a partir de la ecuación SRK. Con respecto a la ecuación de los gases ideales, los resultados se aproximan más a bajas presiones. Esto último se confirmará en el siguiente estudio realizado a presiones elevadas.

B. ALTAS PRESIONES

En este caso se va a reproducir la isoterma del argon a 239,13 K y a elevadas presiones. El sistema simulado consta de 500 partículas. La simulación fue realizada con 3000 ciclos y 2 ejecuciones. Se han realizado 5 simulaciones variando en cada caso la densidad reducida. Estos valores son más elevados que los empleados en el estudio anterior.

Los valores obtenidos con la simulación y los calculados a partir de la ecuación de estado se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 15

| ρ^* | P^* | $\rho/\text{moléculas}\cdot\text{m}^{-3}$ | P/bar | $V_{\text{sim}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ | ρ_{SRK}^* | $V_{\text{SRK}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|----------|-------|---|------------------|--|-----------------------|--|
| 0,2 | 0,330 | $5,07\cdot 10^{27}$ | $1,37\cdot 10^2$ | 118,828 | 0,136 | 173,585 |
| 0,4 | 0,704 | $1,01\cdot 10^{28}$ | $2,91\cdot 10^2$ | 59,414 | 0,275 | 86,141 |
| 0,6 | 1,75 | $1,52\cdot 10^{28}$ | $7,22\cdot 10^2$ | 39,609 | 0,503 | 47,011 |
| 0,8 | 5,16 | $2,03\cdot 10^{28}$ | $2,13\cdot 10^3$ | 29,707 | 0,752 | 31,493 |
| 0,9 | 8,26 | $2,28\cdot 10^{28}$ | $3,42\cdot 10^3$ | 26,406 | 0,837 | 28,303 |

Al igual que en el caso anterior, se utilizará la ecuación de estado SRK para obtener, a partir de la presión de simulación y de los parámetros críticos ya mencionados, el volumen molar en cada caso.

Los datos obtenidos a partir de la ecuación de estado SRK se comparan con los resultados de la simulación y con los calculados a partir de la ecuación de los gases ideales representando las tres isotermas en la misma gráfica.

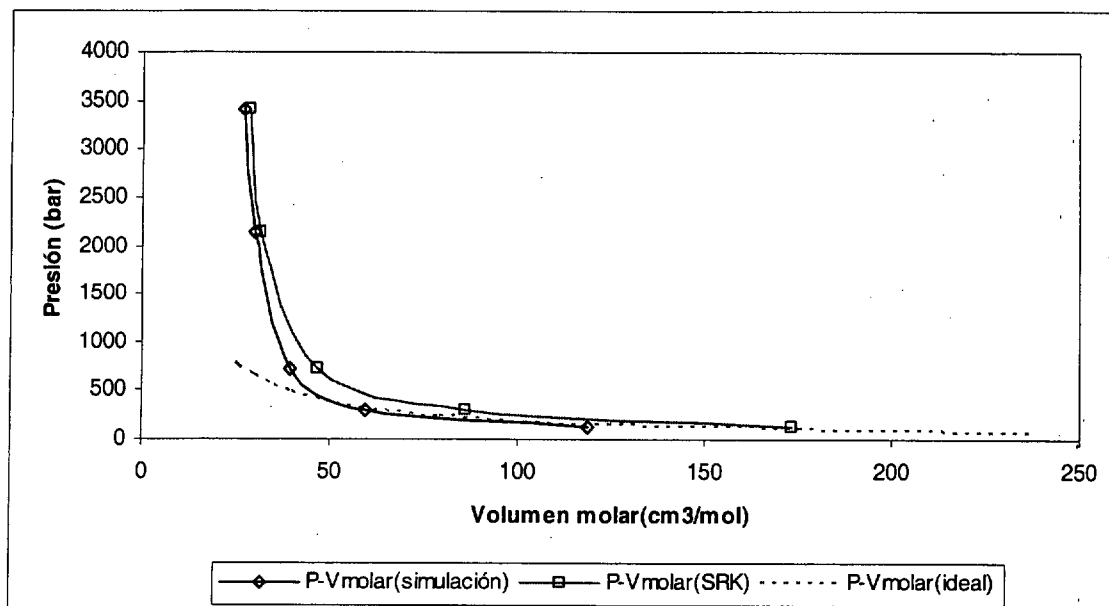


Figura 15. Isotermas Ar (293,13 K) obtenidas a partir del programa de simulación, a partir de la ecuación de estado SRK y a partir de la ecuación de los gases ideales a elevadas presiones.

A partir de la gráfica anterior podemos afirmar que el programa de simulación reproduce bien los resultados obtenidos a partir de la ecuación SRK en condiciones de alta presión. En estas condiciones se estaría trabajando con un gas especialmente denso con características muy próximas a las de un líquido. Si se compara esta gráfica con la figura 14, en la que se trabaja a una presión muy inferior, se afirma que el programa de simulación reproduce mejor los valores teóricos (SRK) a presiones bajas, aunque la diferencia con respecto a los datos obtenidos a partir de la ecuación de estado es en ambos casos mínima.

Con respecto a los datos calculados a partir de la ecuación de los gases ideales, los resultados obtenidos a partir del programa de simulación se aproximan a los mismos cuando la presión es baja. A presiones elevadas, se puede observar que existe una mayor desviación.

En general, se afirma que los resultados de simulación se aproximan más a los datos obtenidos con la ecuación de estado SRK que a los calculados con la ecuación de los gases ideales. Para comprobar con más detalle este

efecto, se incluye la misma representación anterior (figura 15) para valores de volumen molar inferiores.

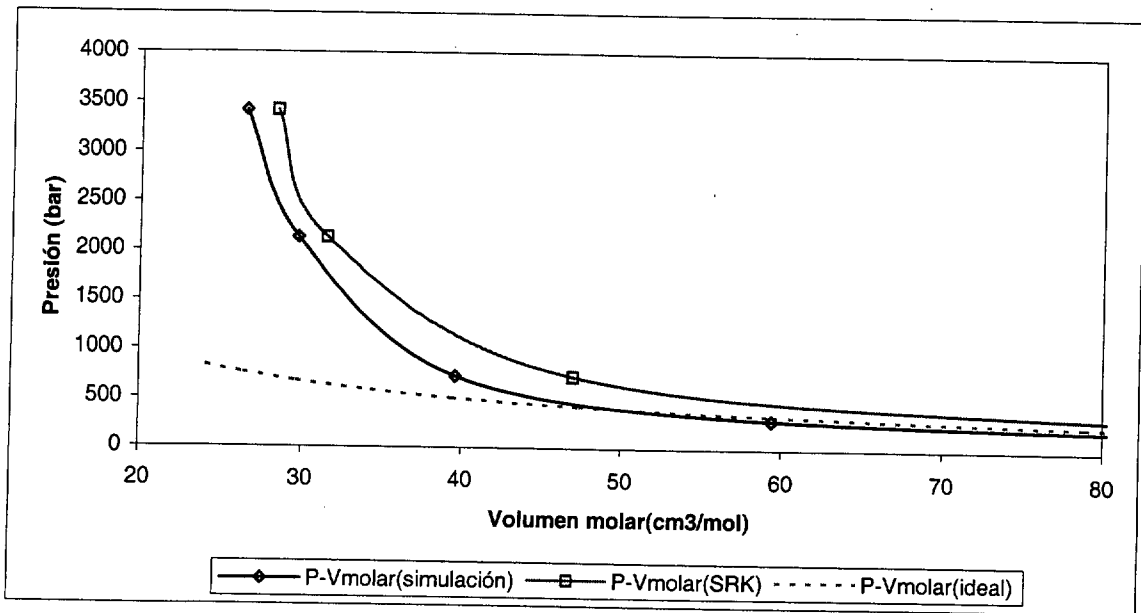


Figura 16. Isothermas para el Ar (293,13 K) obtenidas considerando el fluido como un gas ideal, a partir de datos de simulación y a partir de datos de la ecuación de estado acotando el volumen molar.

La desviación con respecto a los datos obtenidos a partir de la ecuación de los gases ideales es mucho más pronunciada a presiones elevadas. Esta conclusión equivale a lo mencionado en el estudio realizado a bajas presiones.

5.3. VARIABLES ENERGÉTICAS DE SIMULACIÓN: COMPARACIÓN CON LA ENERGÍA RESIDUAL.

Se tratará de validar el dato de energía calculado con el programa de simulación comparando el mismo con el valor de energía interna residual.

Una propiedad residual se define como la diferencia entre el valor de la propiedad real y el valor para el gas ideal a la misma presión y temperatura. De esta forma se puede expresar la energía interna y la entalpía residual como sigue:

$$\begin{aligned} U^r &= U - U^0 \\ H^r &= H - H^0 \end{aligned} \tag{19}$$

En el significado microscópico de la energía interna se distinguen los términos de traslación, rotación, interacción partícula-partícula, etc. Con respecto a la energía, la diferencia entre un gas real y un gas ideal se debe al término de interacción partícula-partícula. Para el caso del NVTBOX, es decir, en ausencia de sólido, el término más significativo será el de interacción partícula-partícula, que es el valor de energía obtenido con el programa de simulación. Por eso es posible comparar el valor de energía residual con el término de energía de interacción en el caso real ya que en el caso ideal este término es cero.

Para la evaluación de U^r se recurre a su relación con H^r .

$$\begin{aligned} H &= U + P \cdot V \rightarrow U = H - P \cdot V \\ U^r &= H^r - (PV)^r \end{aligned} \tag{20}$$

Para el cálculo de la entalpía residual se usará la correlación de Lee-Kesler.

$$\frac{-H^r}{RT_c} = H^{(0)} + \omega H^{(1)} \quad (21)$$

En esta correlación los valores de $H^{(0)}$ y $H^{(1)}$ se han obtenido en tablas a partir de las propiedades críticas del fluido.

El término de PV residual que aparece en la ecuación (20) se ha calculado a partir de la definición misma de propiedad residual, con la siguiente expresión:

$$(PV)^r = PV - (PV)^0 = V(P - P^0) \quad (22)$$

En la expresión anterior, V representa el volumen molar. Para hallar el valor de la energía interna residual se ha considerado como valor real de presión el calculado con la ecuación de estado SRK. Como hemos visto en el apartado anterior, este valor es muy próximo al calculado con el programa de simulación.

Una vez explicado el procedimiento seguido, se incluyen los resultados obtenidos en la siguiente tabla:

Tabla 16

| ρ^* | $H^{(0)}$ | $H^{(1)}$ | P_{red} | T_{red} | H^{r*} | U^{r*} |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 0,1 | 0,703 | 0,332 | 1,542 | 1,585 | -0,888 | -0,686 |
| 0,2 | 1,324 | -0,134 | 2,932 | 1,585 | -1,671 | -1,381 |
| 0,3 | 1,788 | -0,072 | 4,470 | 1,585 | -2,258 | -1,995 |
| 0,4 | 2,115 | 0,193 | 6,520 | 1,585 | -2,670 | -2,571 |

Los datos de las tabla 16 tienen el siguiente significado:

- ρ^* : densidad reducida

- $H^{(0)}$ y $H^{(1)}$: términos de la correlación de Lee-Kesler
- P_{red} : presión reducida con parámetros críticos. $P_{red} = P/P_c$
- T_{red} : temperatura reducida con parámetros críticos. $T_{red} = T/T_c$
- H^{r*} : entalpía residual reducida con Nav y epsilon
- U^{r*} : energía interna residual reducida con Nav y epsilon

Para poder comparar estos resultados con los obtenidos a partir de la simulación se incluye la siguiente tabla:

Tabla 17

| ρ^* | U^{r*} | $U_{simulación}^*$ | Varianza $U_{simulación}^*$ |
|----------|---------------|--------------------|-----------------------------|
| 0,1 | -0,686 | -0,668 | 0,0006 |
| 0,2 | -1,380 | -1,301 | 0,008 |
| 0,3 | -1,995 | -1,941 | -0,044 |
| 0,4 | -2,571 | -2,522 | 0,075 |

Como puede apreciarse en la tabla 17 los datos obtenidos con el programa de simulación coinciden con los calculados a partir de la ecuación de estado y de las correlaciones antes mencionadas. Esto nos va a servir para validar el programa definitivamente ya que se comprueba que los datos proporcionados por el mismo coinciden con lo esperado teóricamente.

No se ha hecho el cálculo de la energía interna residual para los datos correspondientes a densidades mayores de 0,4, debido a las limitaciones de cálculo de la entalpía residual según el método de Lee-Kesler.

6. REPRODUCCIÓN DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN (NVTSLIT)

En el programa NVTBOX se ha simulado el estado de un gas confinado en una celda de tamaño conocido en unas condiciones determinadas de temperatura, densidad y número de partículas. A partir del programa anterior, se han incluido una serie de modificaciones que contemplan las interacciones con un sólido para así simular la adsorción de un fluido sobre un material carbonoso. Este nuevo programa se ha denominado NVTSLIT y a partir del mismo, se ha reproducido una isoterma de adsorción.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente. En el programa NVTSLIT se han realizado cuatro simulaciones con distintos valores de densidad reducida, como aparece en la siguiente tabla.

- Temperatura = 323 K
- Ancho de poro = $30 \cdot 10^{-10}$ m
- Fluido = Metano
- N° partículas = 500

Tabla 18

| Simulación | Densidad * |
|------------|------------|
| 1 | 0,0015 |
| 2 | 0,0025 |
| 3 | 0,004 |
| 4 | 0,005 |

En los cuatro casos se ha representado la función de distribución donde se distingue claramente la presencia de dos fases en el interior del poro.

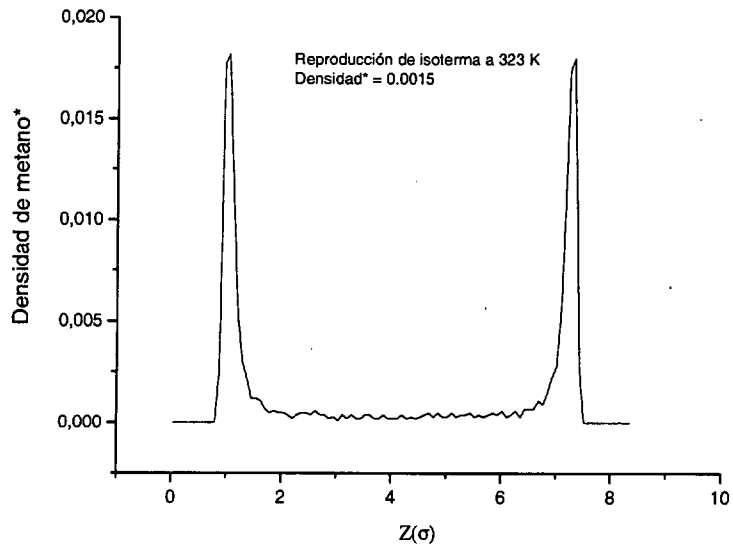


Figura 17. Función de distribución del metano con una densidad* de 0,0015

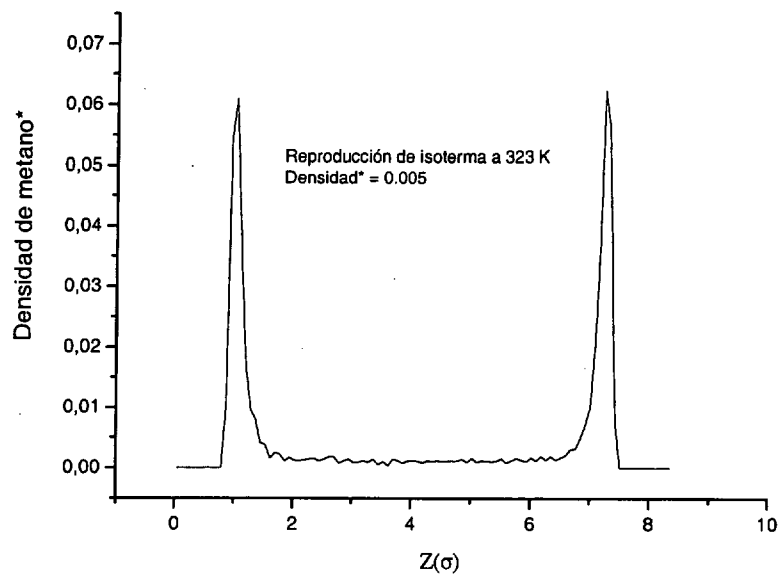


Figura 18. Función de distribución del metano con una densidad* de 0,0025

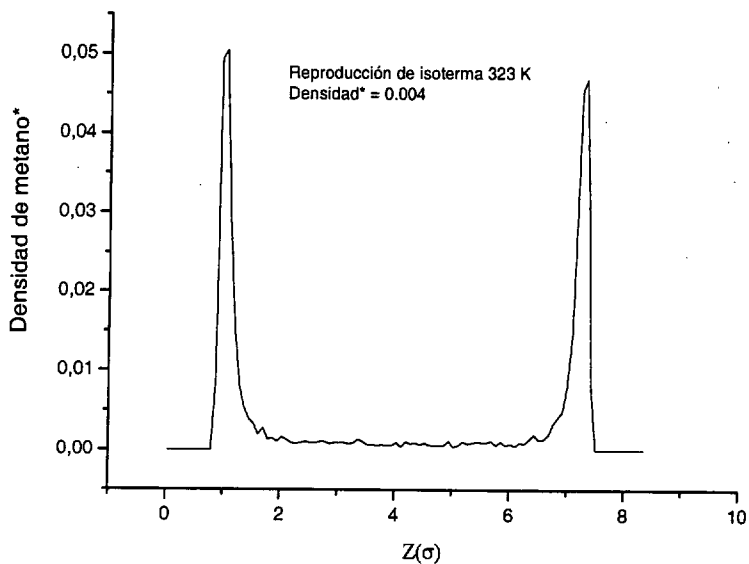


Figura 19. Función de distribución del metano con una densidad* de 0,004

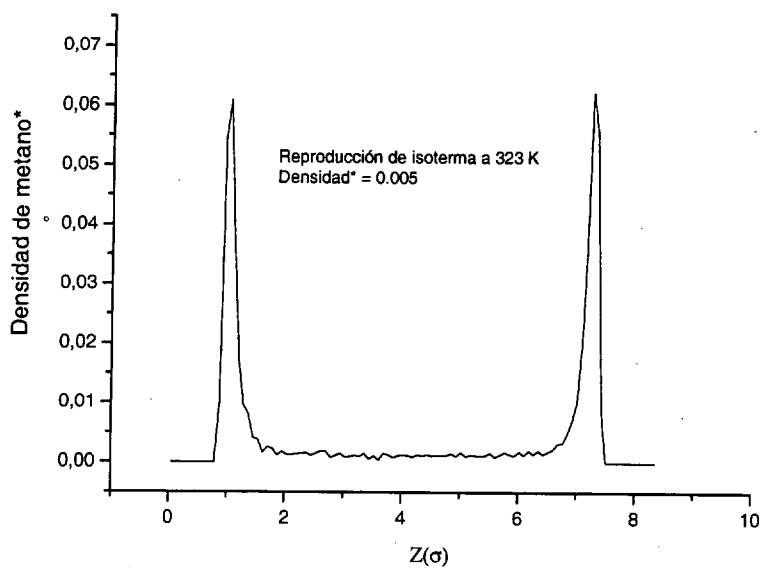


Figura 20. Función de distribución del metano con una densidad* de 0,005

Para esta última simulación se ha incluido una representación tridimensional de la configuración de las partículas en el interior del poro.

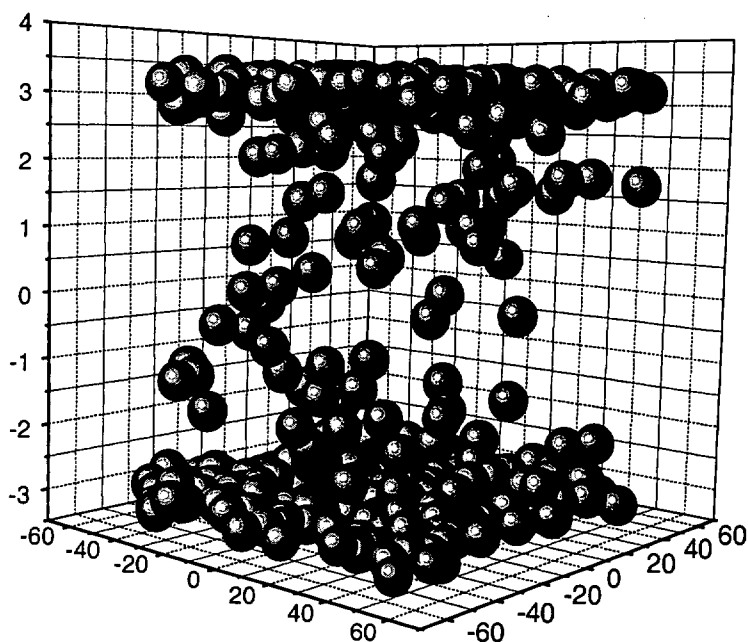


Figura 21. Representación tridimensional de las partículas en el interior del poro de $30 \cdot 10^{-10}$ m, a 323 K y una densidad* de 0,005.

En la figura 21 y en las anteriores, se distinguen claramente las dos fases presentes en el poro. La densidad de metano es muy superior en las proximidades de grafito que en el medio de la cavidad, donde se observa la existencia de una fase fluida.

Para poder apreciar las diferencias entre las funciones de distribución representadas, se incluye una gráfica con las funciones de las cuatro simulaciones.

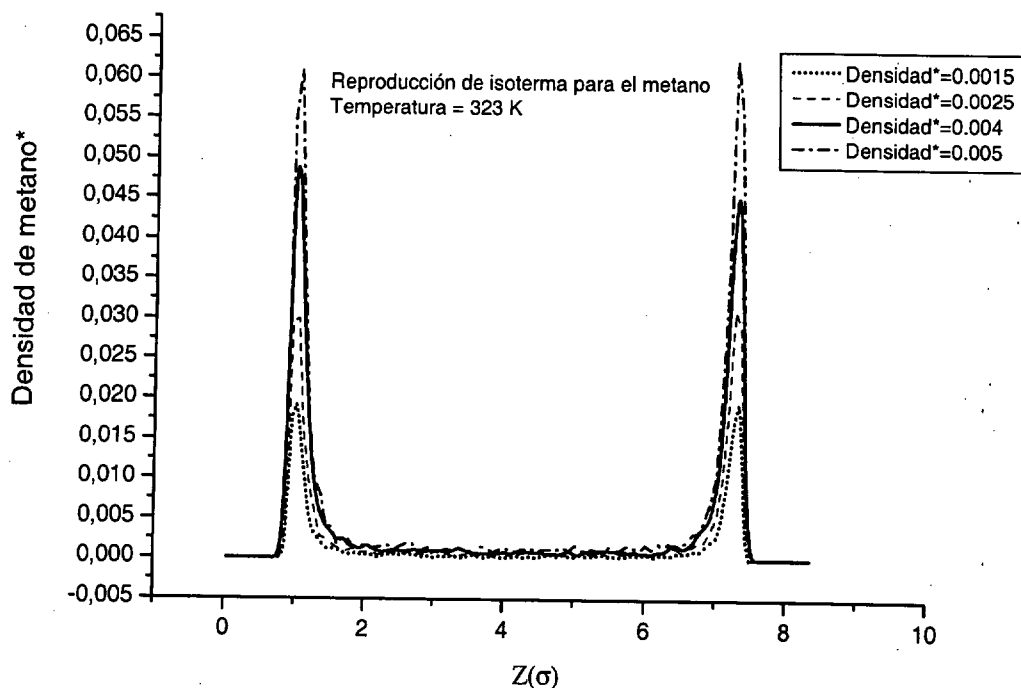


Figura 22. Funciones de distribución del metano a distintas densidades

A partir de la gráfica anterior se puede comprobar que a medida que aumenta el valor de densidad reducida de entrada al programa, se produce un aumento de presión en el sistema ya que la densidad promedio de la fase fluida aumenta.

Además, se observa un aumento en la cantidad de moléculas de metano adsorbidas en la superficie carbonosa. Esto queda reflejado en la función de distribución con un aumento en la densidad de metano en las proximidades de las paredes del poro, lo que indica que se está produciendo la adsorción del gas.

A partir de los resultados obtenidos en la función de distribución, se ha realizado un cálculo numérico para conocer en cada caso el número de moles adsorbidos en cada pico por gramo de adsorbente. Para esto es necesario conocer las características geométricas del poro y el valor de densidad superficial del grafito. El valor de la densidad superficial para el grafito es de $3,82 \cdot 10^{19}$ át.C/m².

Las expresiones utilizadas para calcular la cantidad de moles de metano adsorbida en el sólido son las siguientes:

$$N^{absolutas} = \left(\int_z \rho(z) dz \right) \cdot box^2 \quad (23)$$

Donde $\rho(z)$ representa el perfil de densidad de metano en el poro y box^2 es la superficie de la pared de grafito.

A partir de la ecuación 23, se calcula el número de moléculas de metano adsorbidas en el sólido.

$$n^{adsorbidas} (mol / g) = \frac{N^{absolutas}}{box^2 \cdot \rho_{supC} \cdot M_C} \quad (24)$$

En la ecuación 24, ρ_{supC} es la densidad superficial del grafito y M_C representa la masa atómica del carbono.

Para referir la cantidad adsorbida a la masa del adsorbente se ha utilizado la ecuación 24.

Además de la cantidad adsorbida, se ha obtenido también el valor de densidad reducida correspondiente a la fase fluida (*bulk*) como promedio de la densidad de esta fase en el interior del poro. Este dato es necesario para obtener la presión en dicha fase y, finalmente, representar la isoterma.

Para calcular la presión en la fase fluida, se ha utilizado el programa NVTBOX. El valor de densidad promedio de la fase fluida obtenido a partir del NVTSLIT, será el valor de entrada de densidad para el programa NVTBOX. Con esto se va a conseguir calcular, a partir de datos de simulación, la presión en la fase fluida. El programa NVTBOX, proporciona las condiciones de un fluido (formado por un número de partículas conocido) confinado en un celda de un tamaño determinado y en unas condiciones de temperatura y densidad determinadas. Estas condiciones hacen referencia a la presión y la energía principalmente.

Gracias al uso de ambos programas, se ha podido representar la isoterma únicamente con datos de simulación.

Los datos mencionados anteriormente se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 19

| Simulación | ρ^* | ρ fase fluida* | mmol CH ₄ adsorbidos/g carbono | P fase fluida* | P fase fluida/Pa |
|------------|----------|----------------------|---|----------------------|-------------------|
| 1 | 0,0015 | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | $9,05 \cdot 10^{-2}$ | $8,30 \cdot 10^{-4}$ | $3,61 \cdot 10^4$ |
| 2 | 0,0025 | $6,76 \cdot 10^{-4}$ | $1,44 \cdot 10^{-1}$ | $1,09 \cdot 10^{-3}$ | $4,72 \cdot 10^4$ |
| 3 | 0,004 | $9,90 \cdot 10^{-4}$ | $2,43 \cdot 10^{-1}$ | $3,31 \cdot 10^{-3}$ | $1,44 \cdot 10^5$ |
| 4 | 0,005 | $1,35 \cdot 10^{-3}$ | $2,86 \cdot 10^{-1}$ | $1,12 \cdot 10^{-2}$ | $4,88 \cdot 10^4$ |

En la isoterma de adsorción se representa la cantidad adsorbida de metano frente a la presión en la fase fluida.

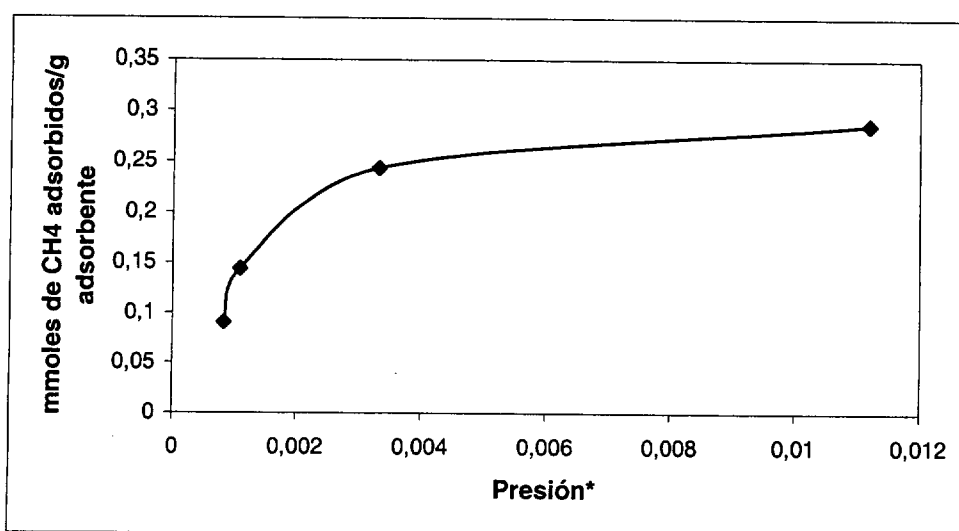


Figura 23. Isoterma de adsorción de metano a 323 K con datos de presión de la fase fluida en unidades reducidas.

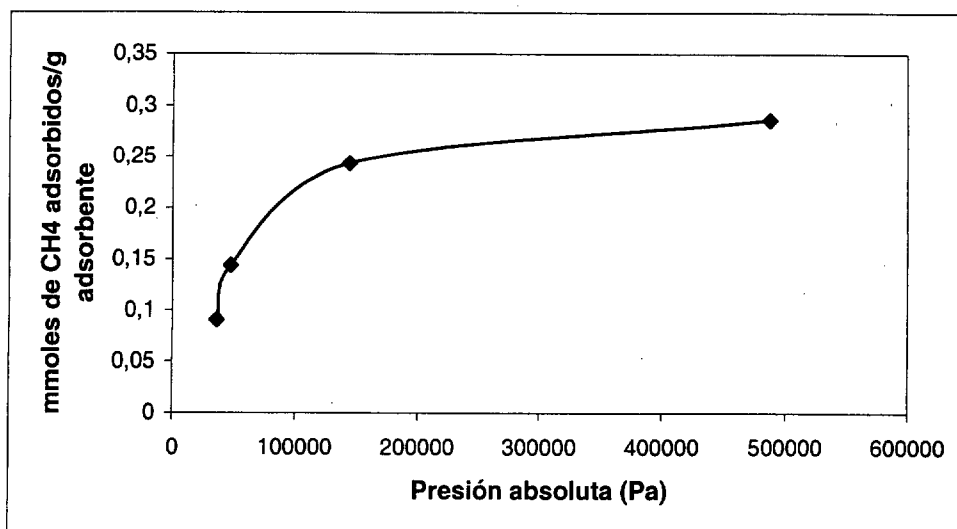


Figura 24. Isoterma de adsorción de metano a 323 K con datos de presión de la fase fluida.

Como puede observarse en las gráficas anteriores, la tendencia de la isoterma coincide con la esperada para un sólido con las características del carbón activo.

Debido a las condiciones en las que se han realizado las simulaciones no ha sido posible llevar a cabo una comparación entre los datos de simulación y datos experimentales. El carbón activo es un material heterogéneo que tiene una distribución de tamaño de poro. En la simulación, se reproducen poros de un tamaño determinado y constante. Para poder comparar los resultados con datos experimentales habría que encontrar un experimento en el que la distribución de tamaño de poro del carbón activo fuese muy estrecha con valores próximos al dato fijado en simulación. No ha sido posible encontrar una isoterma experimental del metano en las condiciones antes mencionadas en la bibliografía.

La reproducción de esta isoterma para el metano se ha realizado con densidades de entrada al programa relativamente bajas. Si por el contrario, las densidades fuesen más altas, habría casos en los que no se podría distinguir las dos fases estratificadas que se encuentran en el interior del poro ya que en éste se produce la condensación.

En la figura 25 aparece la función de distribución obtenida en una simulación en la que los datos de entrada han sido los siguientes:

- Temperatura = 303 K
- Ancho de poro = $12,64 \cdot 10^{-10}$ m
- Fluido = Metano
- N° partículas = 202
- Densidad* = 0,58 → $57,721 \text{ cm}^3/\text{mol}$

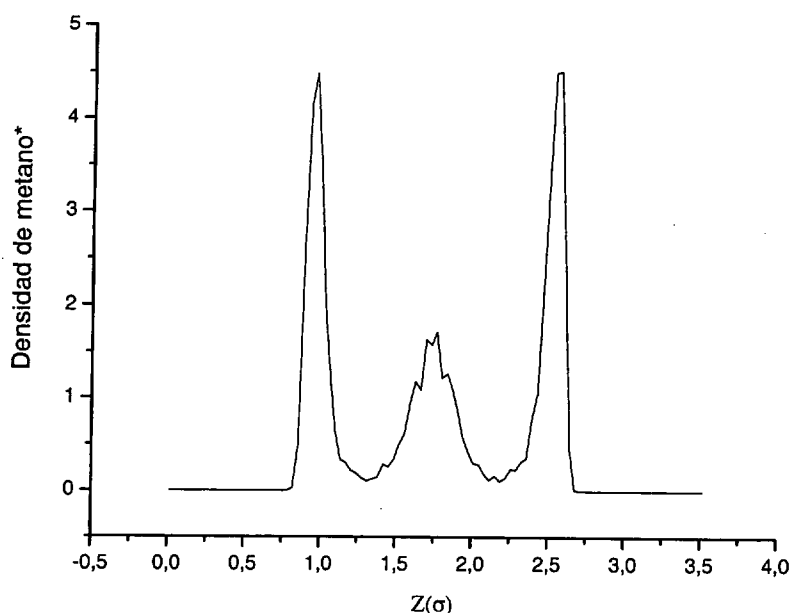


Figura 25. Función de distribución de metano con una densidad de entrada elevada.

La diferencia más significativa con respecto a los puntos de la isoterma anterior se encuentra en el dato de densidad incluido como entrada. Este dato es unas 10000 veces mayor que aquellos que se han usado para reproducir la isoterma. Por esto, en el caso presente, el orden de magnitud de la presión será 10000 veces superior al anterior y oscilará entre 0 y $6 \cdot 10^9$ Pa por lo que se trataría de adsorción a elevadas presiones.

Si siguiese aumentando la densidad de entrada, la fase condensada en el interior del poro aumentaría. Este efecto se puede apreciar en la siguiente gráfica en la que los datos de entrada son los que aparecen a continuación:

- Temperatura = 303 K
- Ancho de poro = $12,64 \cdot 10^{-10}$ m

- Fluido = Metano
- N° partículas = 254
- Densidad* = 0,73 → 45,86 cm³/mol

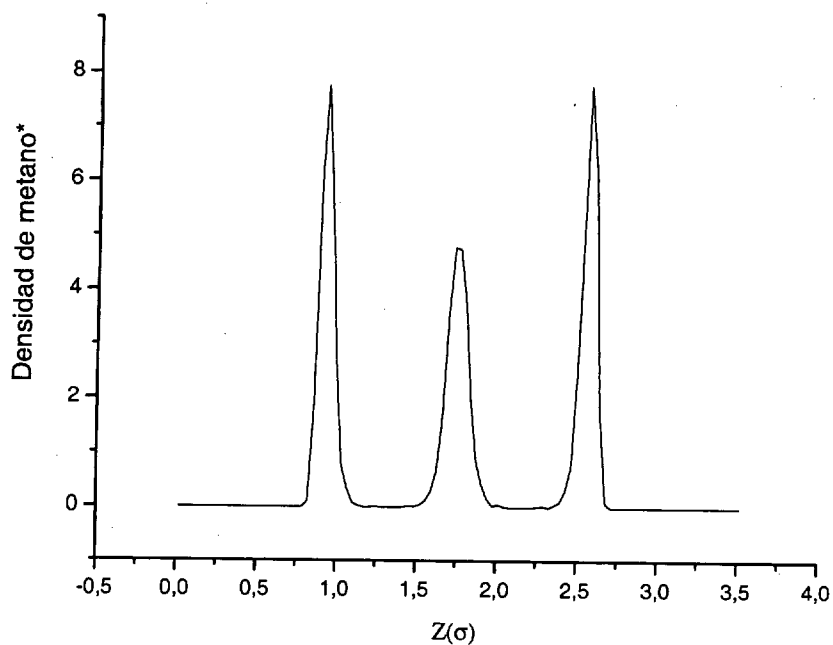


Figura 26. Función de distribución de metano con una densidad de entrada elevada.

A continuación se ha incluido una representación tridimensional de la configuración de salida de las partículas para el caso representado en la figura 26.

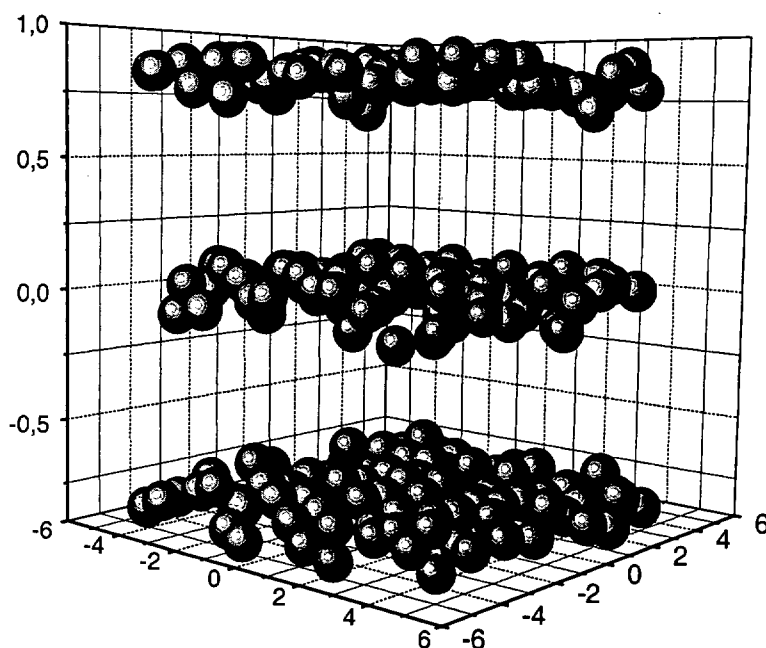


Figura 27. Representación tridimensional de las partículas en el interior del poro de $12,64 \cdot 10^{-10}$ m, a 303 K y una densidad* de 0,73.

En la gráfica anterior puede comprobarse la presencia de una fase condensada en el interior del poro. La densidad es elevada tanto en las proximidades de las paredes del poro, como en el centro del mismo donde se ha producido la condensación.

Otra variable que afecta a la presencia o no de dos fases en el interior del poro es el ancho del mismo. Para un mismo fluido, la tendencia a producirse condensación, será mayor a medida que disminuye el ancho del poro. En el siguiente caso, se ha introducido una densidad menor que en el caso anterior pero, la celdilla simulada es más pequeña. Los datos de entrada son los siguientes:

- Temperatura = 298 K
- Ancho de poro = $8 \cdot 10^{-10}$ m
- Fluido = Metano
- N° partículas = 500

- Densidad*=0,6 → 55,79 cm³/mol

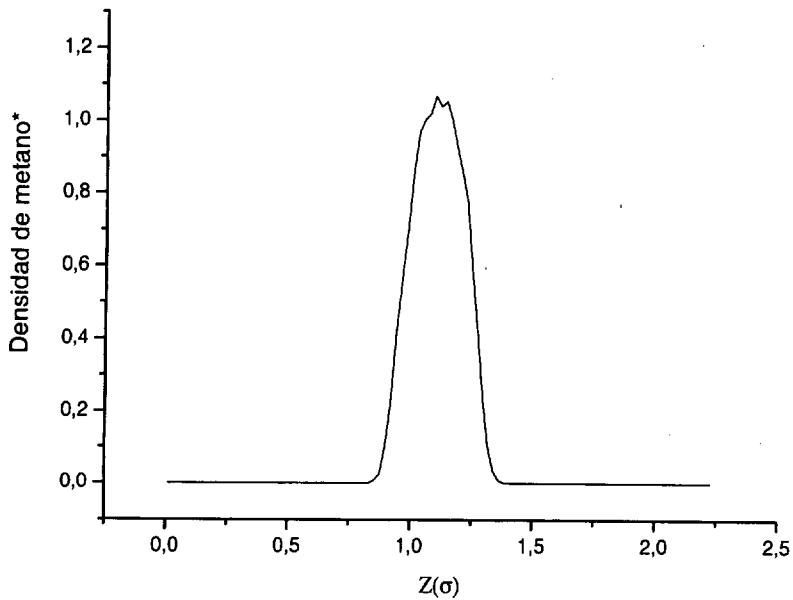


Figura 28. Función de distribución del CH₄ en un ancho de poro de $8 \cdot 10^{-10}$ m

Es interesante hacer la representación tridimensional para el caso representado en la figura 28, en el que todo el fluido está condensado en el interior del poro.

Con un ancho de poro muy pequeño puede producirse el solapamiento de los potenciales de interacción de las dos paredes del sólido. En este caso, la adsorción está muy favorecida energéticamente.

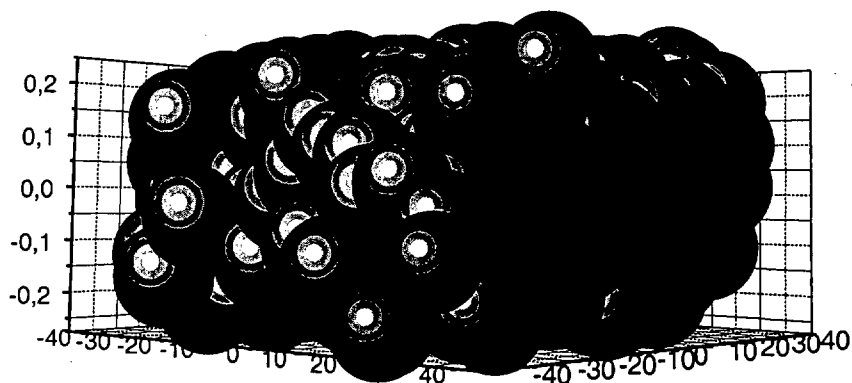


Figura 29. Representación tridimensional de las partículas en el interior del poro de $8 \cdot 10^{-10}$ m, a 298 K y una densidad* de 0,6

En este caso no se distingue una fase fluida en el interior del poro porque todo el fluido se encuentra condensado en el mismo. Para el estudio de la adsorción en un colectivo NVT es conveniente tener en cuenta estas consideraciones y seleccionar un par ancho de poro-densidad de entrada adecuado para que no se produzcan estos fenómenos.

Una limitación del NVTSLIT es que no se puede conocer la presión en el interior del adsorbente *a priori*. Para esto es necesario, como ya se ha comentado, combinar los resultados de los programas NVTSLIT y NVTBOX.

Para reproducir isotermas de adsorción sería interesante conocer el valor de la presión de antemano. Por este motivo se recomienda la implementación del programa GCMC (Gran Canónico Monte Carlo), en el que se pueden solucionar estas limitaciones.

7. CONCLUSIONES

Como primera parte del proyecto se ha realizado una puesta a punto de los programas utilizados (NVTBOX y NVTSLIT). El objetivo de esta optimización ha sido reducir el tiempo de computación y mejorar la calidad de los resultados obtenidos.

1. A partir de la puesta a punto realizada en el programa NVTBOX, se han obtenido unas conclusiones relacionadas con los parámetros del mismo. En función de las fluctuaciones y/o varianzas de la presión y la energía y de la mayor o menor rapidez en la estabilización de estos parámetros, se ha determinado el n° óptimo de ciclos y de partículas. Ese par óptimo es de unos 2500 ciclos y de unas 250 partículas. En la realización de este estudio se ha tenido en cuenta el número de configuraciones creadas en cada caso.

2. El programa NVTBOX reproduce los resultados obtenidos a partir de la ecuación de estado SRK tanto a bajas como a elevadas presiones. A presiones bajas los resultados coinciden para intervalos de volumen molar de 0 a 8000 cm³/mol y de presión de 0 a 10 bar. Por otra parte, a presiones elevadas, los resultados de simulación se ajustan con los obtenidos a partir de la ecuación SRK en intervalos de volumen molar de 0 a 200 cm³/mol y de presión de 0 a 4000 bar. Con respecto a la comparación de los datos de simulación con los resultados obtenidos a partir de la ecuación de los gases ideales se dirá que ambos coinciden en intervalos de presión bajos. No obstante el ajuste es más preciso con los datos de la ecuación SRK. A la vista de estos resultados se destaca la versatilidad del programa ya que permite obtener resultados en un rango muy amplio de presiones. En los casos en los que las presiones eran elevadas, se ha trabajado con un fluido a densidades muy altas, con características y propiedades próximas a las de un líquido.

3. El dato de energía calculado con el programa de simulación ha sido comparado con el valor de energía interna residual. Las propiedades residuales determinan la diferencia entre un gas real y un gas con comportamiento ideal. Con respecto a la energía, la diferencia entre estos gases se debe al término de interacción partícula-partícula. Este término energético es el que tiene una mayor contribución en el valor de la energía

obtenido con el programa de simulación NVTBOX. Debido a esto, se pueden comparar los valores de energía interna residual y U_n de simulación.

Para calcular el valor de la energía interna residual se ha utilizado la correlación de Lee Kesler.

4. El programa NVTSLIT proporciona resultados cualitativos de la adsorción de un gas en carbón activo. En un poro de $12 \cdot 10^{-10} \text{m}$, el valor de densidad reducida de metano máxima a partir del cual aparece fase condensada es de 0.43 equivalente a un volumen molar de $78 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

5. En los casos en los que, debido a la elevada densidad, aparecen fases condensadas en el interior del grafito, no es conveniente usar el programa NVTSLIT. Esto es debido a que para la representación de isotermas es necesario conocer el valor de la presión en el interior del poro (fase fluida). Cuando se producen fenómenos de condensación en el interior del poro, la presión de la fase fluida obtenida a partir del programa NVTBOX no coincide con la real.

6. Para tamaños de poro menores o iguales a $8 \cdot 10^{-10} \text{m}$, en el caso del metano, únicamente aparecerá un pico en su función de distribución. En este caso sólo existe una fase en el interior del poro, donde las partículas están muy próximas unas de otras. Con respecto a las paredes del sólido, puede existir solapamiento de la interacción energética de las mismas. Cuando ocurre esto, el pozo de potencial energético es muy profundo y las fuerzas de interacción entre las partículas y el sólido son máximas. En este caso no sería conveniente la utilización del NVTSLIT para reproducir datos de equilibrio de adsorción por el mismo motivo que en el caso anterior.

8. RECOMENDACIONES

1. Con el objetivo de aumentar la versatilidad de este tipo de cálculos se propone el cambio de colectivo de un NVTSLIT a un programa Gran Canónico. En un Gran Canónica las variables que permanecen constantes son: μ (potencial químico), V(volumen) y T (temperatura). Un motivo por el que resulta conveniente el uso de este colectivo está relacionado con la condición de equilibrio de fases (igualdad de potencial químico). Con este programa, además, es posible establecer a priori la presión del punto de la isoterma a calcular ya que la presión está relacionada con el potencial químico a través de una ecuación de estado [$\mu(T,P)$].

2. Sería conveniente establecer la zona de estabilización de variables con respecto a las configuraciones creadas como un porcentaje de las mismas. En este caso se podría representar la función de distribución de todos los puntos usados para calcular la media de las variables. En nuestro caso, se concatenan ejecuciones con el fin de conseguir las suficientes configuraciones para que el sistema quede estabilizado, y se representa la función de distribución de la última ejecución. Con la recomendación propuesta, se facilita el cálculo posterior y se consigue una zona de muestreo mayor para la obtención de perfiles de densidad.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- G. M. Davies, N. A. Seaton. *Predicting adsorption equilibrium using molecular simulation*. Aiche Journal, 46(9), 1753-1768 (2000)
- D. Keffer, H. Ted Davis and Alon V. McCormick. *The effect of nanopore shape on the structure and isotherms of adsorbed fluids*. Adsorption, 2 (1996)
- A. L. Myers, J. A. Calles and G. Calleja. *Comparison of Molecular Simulation of Adsorption with Experimental Data*. Adsorption, 3(2), 107-115 (1997)
- D. Nicholson and N.G. Parsonage. *Computer Simulation and the statistical mechanics of adsorption*. Academic Press, (1982)
- E. A. Muller, L. F. Vega, K. E. Gubbins y L. F. Rull *Adsorption Isotherms of Associating chain molecules from Monte Carlo simulations*. Molecular Physics 85, 9-21 (1995).
- A. L. Myers. *Thermodynamics of Adsorption in porous materials*. Aiche Journal, 48 (2002)
- Dapeng Cao et al. *Determination of pore size distribution and adsorption of methane and CCl₄ on activated carbon by molecular simulation*. Carbon, 40, 2359-2365 (2002)
- S. Samios, et al. *The structured of adsorbed CO₂ in slit like micropores at low and high temperature and the resulting micropore size distribution*. Journal of Colloid and Interface Science, 224, 272-290 (2000)
- D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation*. Academic Press (1996)
- K. E. Gubbins and N. Quirke. *Molecular simulation and industrial applications*. Gordon and Breach science publishers (1996)
- D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press (2000)
- J. Bertran Rusca and J. Nuñez Delgado. *Química Física I*. Ariel Ciencia (2002)

ANEXO. NOMENCLATURA

- acc_{ij} : probabilidad relativa de la transición del estado i al j
- box : longitud en dimensiones x e y
- box^2 : superficie de la pared de grafito
- p : momento lineal
- r : posición, distancia entre partículas
- k_B : constante de Boltzmann
- $H(p,r)$: hamiltoniano
- X_t : estado del sistema en el momento t
- S_i : estado i
- t_i : tiempo i
- Π_{ij} : probabilidad de la transición del estado i al j
- TPM: matriz de probabilidad de transición
- $N(i)$: probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado i
- $U(i)$: Energía de la configuración i
- σ_{ff} : Diámetro de Lennard-Jones de la molécula de fluido.
- ϵ_{ff} : Parámetro energético de Lennard-Jones de la molécula de fluido.
- σ_s : Diámetro de Lennard-Jones del sólido (carbono en nuestro caso).
- ϵ_s : Parámetro energético de Lennard-Jones del sólido (carbono).
- σ_{fs} : Diámetro de Lennard-Jones para la interacción fluido-sólido
- ϵ_{fs} : Parámetro energético de Lennard-Jones para la interacción fluido-sólido
- ρ_{supC} : Densidad superficial del grafito
- U_{fs}^t : energía total fluido-sólido
- T^* : temperatura reducida con los parámetros de interacción
- P^* : presión reducida con los parámetros de interacción

- ρ^* : densidad reducida con los parámetros de interacción
- T_{abs} : temperatura en unidades del S.I.
- P_{abs} : presión en unidades del S.I.
- ρ_{abs} : densidad en unidades del S.I.
- T_c : temperatura crítica
- P_c : presión crítica
- V_c : volumen crítico
- P_{red} : presión reducida con los parámetros críticos
- T_{red} : temperatura reducida con los parámetros críticos
- U_n : energía por número de partículas
- V : volumen molar
- U_r : energía interna residual
- U^0 : energía interna en el caso ideal
- U : energía interna en el caso real
- H_r : entalpía residual
- H^0 : entalpía en el caso ideal
- H : entalpía en el caso real
- P^0 : presión en el caso ideal
- $H^{(0)}, H^{(1)}$: términos de la correlación de Lee-Kesler
- H_r^* : entalpía residual reducida con el número de Avogadro y epsilon
- U_r^* : energía interna reducida con el número de Avogadro y epsilon
- N_{absoluto} : moles de fluido adsorbidos
- $\rho(z)$: perfil de densidad del fluido en el poro
- $n_{\text{adsorbidas}}$: n° de moléculas adsorbidas por gramo de material adsorbente
- h_{box} : longitud en la dirección z
- N : n° partículas
- NC : n° configuraciones