

Simulación de la Adsorción de Metano en Carbón Activado por medio de Dinámica Molecular

Andrés Felipe Saravia Castañeda, Haider Yilfren Prada Rivera

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Modalidad Investigación

Director

Giovanni Morales Medina

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios por darnos salud, sabiduría, entendimiento y perseverancia para lograr nuestro objetivo, poder culminar con satisfacción nuestra carrera y así obtener el título de Ingeniero Químico.

A los profesores que nos acompañaron en este proceso, el tiempo que le dedican a la enseñanza, se valora el gran esfuerzo que hacen.

A nuestro director de grado el profesor Giovanni, el acompañamiento que nos brindó durante el proyecto fue incondicional.

A nuestros padres, esto es el fruto de todo el esfuerzo que han hecho por nosotros, su apoyo en todo momento y la motivación para lograr nuestras metas.

A familiares y amigos, su gran apoyo emocional, económico y acompañamiento en los momentos vividos durante este proyecto de vida.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al centro de supercómputo de la UIS por el tiempo de cómputo asignado al proyecto.

De Andres Felipe Saravia Castañeda para:

“Mis padres, sin ellos no hubiera logrado esto, son tantas cosas que debo agradecerles, su apoyo en todo momento, económico y emocional; gracias por el amor con el que me daban las cosas, valoro mucho todo el esfuerzo que hicieron y la distancia nunca fue excusa para que siempre los sintiera a mi lado; a pesar de todo, siempre estuvieron orgullosos de mí.

Mi familia, gracias porque todos aportaron una muy valiosa parte para lograr esto, en especial Angelica, mi hermana, siempre fue el motor que me impulso a lograr sacar mi carrera, en ningún momento me ha dado la espalda, agradezco y valoro mucho que siempre ha estado conmigo en las buenas y en las malas.

Mis amigos, gracias por todos los momentos que compartimos, son inolvidables, en especial dos grandes amigos Guerrero y Jennicita, el cual no pueden compartir conmigo este gran logro, pero fueron muy importantes en este proceso, me dieron una gran motivación para lograr culminar este reto, los dos me regalaron una gran lección de vida, gracias porque fueron como un hermano y una madre para mí.

Por último, a la UIS por todo el conocimiento que me dieron, gracias a cada persona que hace parte de esta universidad porque son muy valiosas, mi director de grado Giovanni, me ayudo a finalizar este proceso, un excelente profesor, gracias por todo el apoyo y consejos recibidos por parte suya.

No sobra repetir, todo aquél que estuvo presente en este momento de mi vida muchas gracias. ”

De Haider Yilfren Prada Rivera para:

“Agradezco a Dios por permitirme cumplir este logro, a mi madre Flor Matilde Prada Rivera por el apoyo incondicional, a mi padre Nelson Ordóñez Ojeda (QEPD) por creer en mí, ayudándome a dar los primeros pasos para que hiciera parte de esta Universidad. A profesores, amigos, familiares y personas que estuvieron e hicieron parte de alguna manera en mi crecimiento académico, personal, anímico, durante estos años de formación académica. ”

Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos	12
2. Marco Teórico.....	13
2.1 Adsorción y Carbón Activado.....	13
2.2 Dinámica Molecular.....	14
2.3 Estado del Arte.....	16
3. Metodología	17
4. Resultados	20
4.1 Resultados Simulación Carbón Activado	20
4.2 Resultados Simulación de la Adsorción con Carbón Activado	23
5. Conclusiones	32
6. Recomendaciones	32
Referencias Bibliográficas	33

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Lámina de grafeno utilizada en la construcción de la celda de carbón activado.</i>	18
Figura 2. <i>Imágenes de la configuración inicial para la celda de carbón activado antes de la simulación.</i>	21
Figura 3. <i>Imágenes de la configuración final de la celda de carbón activado después de la simulación.</i>	22
Figura 4. <i>Evolución de la temperatura durante la simulación con la celda de carbón activado.</i>	23
Figura 5. <i>Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 1 atm.</i>	24
Figura 6. <i>Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 5 atm.</i>	24
Figura 7. <i>Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 10 atm.</i>	25
Figura 8. <i>Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 15 atm.</i>	25
Figura 9. <i>Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 30 atm.</i>	26
Figura 10. <i>Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 60 atm.</i>	26
Figura 11. <i>Imagen de la orientación espacial de moléculas de CH₄ adsorbidas en carbón</i>	

SIMULACIÓN DE ADSORCIÓN DE METANO EN CARBÓN ACTIVADO	7
<i>activado, según configuración finales a 300 K y 1 atm y 300 K y 5 atm.</i>	28
Figura 12. <i>Tendencia de la temperatura en la simulación a 300 K y 5 atm para las etapas de equilibrio y producción.</i>	29
Figura 13. <i>Variación de la captura de CH₄ en carbón activado a diferentes presiones y 300 K.</i>	30
Figura 14. <i>Variación de la captura de CH₄ en carbón activado a diferentes presiones y tres temperaturas (353,15, 303,15 y 300 K).</i>	30
Figura 15. <i>Variación de la captura de CH₄ en carbón activado a diferentes tamaños de poro y presiones.</i>	31

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1. <i>Resultados para las simulaciones de la captura de metano con la celda de carbón activado a diferentes presiones.</i>	27
--	----

Resumen

Título: Simulación de la Adsorción de Metano en Carbón Activado por Medio de Dinámica Molecular*

Autores: Andrés Felipe Saravia Castañeda, Haider Yilfren Prada Rivera**

Palabras clave: Adsorción, Metano, Carbón Activado, Dinámica Molecular, LAMMPS.

Descripción:

En este trabajo, diferentes simulaciones de la captura de metano con carbón activado a varias presiones fueron desarrolladas, por medio de la aplicación de los algoritmos de la dinámicamolecular (DM) y el campo de fuerza COMPASS. La celda de simulación fue construida con base en láminas de grafeno de 41 anillos (108 átomos de C y 30 átomos de H); la celda de carbón activado fue representado por 48 láminas de grafeno, en una caja de con dimensiones $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$. La celda de carbón activado fue relajada por medio de una simulación con DM, utilizando el programa de uso libre LAMMPS, para la generación de una estructura estable. La estructura estable de carbón activado fue rodeada con diferente cantidad de moléculas de metano, conformando una estructura de simulación de $150 \times 150 \times 150 \text{ \AA}^3$; el número de moléculas de metano fue fijado, según la presión de trabajo, para 1, 5, 10, 15, 30 y 60 atm. Las simulaciones de la adsorción de metano con carbón activado a las diferentes presiones fueron ejecutadas por DM, utilizando el programa LAMMPS.

Según los resultados de simulación, la celda de carbón activado de configuración estable un tamaño de poro promedio o distancia promedio entre las láminas de grafeno, de $2,85 \text{ \AA}$. Este valor de tamaño de poro se encuentra en el intervalo de valores de poro reportado por varios documentos de literatura. Asimismo, según la simulación de la adsorción de metano en carbón activado mostró resultados concordantes con los reportes de literatura; según los resultados, un aumento en la presión del sistema conduce a un aumento en la adsorción de metano. Aunque los resultados del presente documento concuerdan con diferentes reportes de literatura, el desarrollo de simulaciones considerando un tamaño de poro promedio es recomendable para futuros trabajos en el tema.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química Giovanni Morales Medina, Doctor en Ingeniería Química

Abstract

Title: Simulation of methane adsorption on activated carbon by molecular dynamics*

Authors: Andrés Felipe Saravia Castañeda, Haider Yilfren Prada Rivera**

Keywords: Adsorption, Methane, Activated Carbon, Molecular Dynamics, LAMMPS.

Description:

In this work, different simulations of methane capture with activated carbon at various pressures were developed, through the application of molecular dynamics (MD) algorithms and the COMPASS force field. The simulation cell was built based on graphene sheets with 41 rings (108 C atoms and 30 H atoms); the activated carbon cell was represented by 48 sheets of graphene, in a box with dimensions 50x50x50 Å³. The activated carbon cell was relaxed by means of a DM simulation, using the free-use program LAMMPS, to generate a stable structure. The stable structure of activated carbon was surrounded with different amounts of methane molecules, forming a simulation structure of 150x150x150 Å³; the number of methane molecules was set, according to the working pressure, for 1, 5, 10, 15, 30 and 60 atm. Simulations of methane adsorption with activated carbon at different pressures were performed by DM, using the LAMMPS program.

According to the simulation results, the stable configuration activated carbon cell has an average pore size, or average distance between the graphene sheets, of 2.85 Å. This pore size value is in the range of pore values reported by various literature documents. Likewise, according to the simulation of the adsorption of methane in activated carbon, it showed concordant results with the literature reports; According to the results, an increase in system pressure leads to an increase in methane adsorption. Although the results of this document agree with different literature reports, the development of simulations considering an average pore size is recommended for future work on the subject.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering Giovanni Morales Medina, Doctor in Chemical Engineering

Introducción

El metano (CH_4) es el componente principal del gas natural. Este compuesto es responsable del 25% del calentamiento global; desde la Revolución Industrial, el CH_4 ha duplicado su presencia en la atmósfera. Son variadas las actividades antropomórfas que actualmente generan CH_4 , desde la industria del petróleo y el gas hasta la agricultura humana (Nature Editorial, 2020; EPA, 2021); las actividades humanas son las encargadas del 60% de las emanaciones de CH_4 que van hacia la atmósfera (Borunda, 2021). Según datos preliminares publicados por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos (NOAA), el nivel promedio de metano en la atmósfera aumentó en 11.54 partes por mil millones en 2019 respecto al reportado en 2018 (Nature Editorial, 2020; EPA, 2021; ONU, 2021).

En una importante cantidad de ciudades, el CH_4 se transporta en tuberías para ser empleado como combustible de calefacción y de preparación de alimentos; en la industria, se utiliza como combustible para turbinas, las cuales son generadoras de electricidad. En la industria química, el CH_4 es la materia prima utilizada en la producción de hidrógeno, metanol, ácido acético y anhídrido acético (Nature Editorial, 2020). Otros productos químicos menos importantes derivados del CH_4 son clorometano, diclorometano, cloroformo, y tetracloruro de carbono, producidos por medio de la reacción del metano con cloro en forma de gas (ONU, 2021).

Debido a la dependencia actual respecto al CH_4 y su papel en el calentamiento global, la técnica se ha dedicado a buscar alternativas para su captura; uno de los métodos explorados corresponde a la adsorción en carbón activado (Carbotecnia, 2021). El término “carbón activado” se refiere a carbones porosos producidos a partir de materiales ricos en carbono, mediante diversas formas de activación química o física (ONU, 2021; Carbotecnia, 2021).

Múltiples aplicaciones de fenómenos de adsorción se hacen evidentes durante procesos de catálisis heterogénea (por ejemplo en reacciones de craqueo de petróleo, de eliminación de contaminantes, como en el caso de los convertidores catalíticos de automóviles, catálisis ambiental y reacciones de química fina, entre otros), procesos de separación de mezclas (con variadas aplicaciones en cromatografía), tratamiento de residuos en solución acuosa, y procesos de purificación de gases y líquidos (por ejemplo, en procedimientos de purificación de agua y aceites) (Sun, 2010; Al-Ghouti y Al-Absi, 2020).

Por lo anterior, el presente documento fue dedicado al análisis de la adsorción de CH_4 con carbón activado, utilizando dinámica molecular para el entendimiento de las interacciones que conducen al proceso de captura. La simulación fue desarrollada considerando las interacciones definidas en el campo de fuerza COMPASS y los códigos del programa de uso libre LAMMPS. La pregunta de investigación que dirigió el desarrollo del presente documento fue, ¿cuáles interacciones conducen a la captura efectiva de metano en carbón activado?

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Desarrollar un análisis de la adsorción de metano en carbón activado, por medio de dinámica molecular, el campo de fuerza COMPASS y los códigos del programa de uso libre LAMMPS, estableciendo las interacciones que conducen al respectivo proceso de captura.

1.2 Objetivos Específicos

Establecer un modelo de celda de carbón activado, con base en reportes de literatura y en los resultados de simulación con dinámica molecular y el campo de fuerza COMPASS, para su aplicación en la adsorción de metano.

Describir el comportamiento del sistema de adsorción de metano en la celda de carbón activado a presión atmosférica, mediante la aplicación de simulación con dinámica molecular y el campo de fuerza COMPASS, definiendo las interacciones relevantes en el proceso.

Analizar la influencia de la presión en la adsorción de metano en carbón activado, mediante la aplicación de dinámica molecular y el campo de fuerza COMPASS, comparando los resultados con reportes de literatura científica.

2. Marco Teórico

2.1 Adsorción y Carbón Activado

Según Al-Ghouti y Al-Absi (2020) la adsorción consiste en un proceso mediante el cual se atrapan o retienen átomos, moléculas o iones mediante el contacto y la adhesión a un material o superficie de un material. La adsorción de una sustancia es básicamente la acumulación de una sustancia (adsorbato) en una determinada superficie interfacial (adsorbente), conllevando a la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

La adsorción se puede lograr usando una variedad de adsorbentes, implicando tanto adsorción física como adsorción química (formación de enlaces entre el adsorbato y el adsorbente).

El carbón activado o carbón activo, es un medio de adsorción o adsorbente. Este material contiene poros que permiten atrapar o retener compuestos que se encuentran en determinado medio; la ventaja del carbón activado es su bajo costo, por lo cual ha sido ampliamente estudiado por varios investigadores (Carbotecnia, 2021).

Este material se elabora por tratamiento físico o químico, generando micro fisuras que aumentan el área de superficie de adsorción.

Un método típico de elaboración de carbón activado corresponde a la pirólisis de materiales orgánicos de origen vegetal; estos materiales incluyen carbón, cáscaras de coco, madera, bagazo de caña de azúcar, cáscaras de soja y cáscaras de nuez.

La aplicación del carbón activado se da en diversas áreas como: remoción de contaminantes, tratamiento de agua, remoción de metales pesados y remediación de contaminantes en el suelo (Sun, 2010).

2.2 Dinámica Molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación, que aplica las leyes de Newton en la predicción de la evolución de las coordenadas atómicas con el tiempo. En DM, como en los métodos de simulación molecular, los átomos son representados por esferas rígidas unidas por resortes (sin enlaces con electrones), interactuando con fuerzas de atracción y repulsión enmarcadas en lo que se denomina un campo de fuerza (Frenkel y Smit, 2002; Scior y Lozano-Aponte, 2014; Cárdenas-Espinosa, 2009).

El campo de fuerza utilizado en el presente documento correspondió al denominado COMPASS (Sun, 1998).

La expresión matemática parametrizada de este campo de fuerza relaciona la energía potencial de las moléculas, con respecto a las interacciones no enlazantes (potencial de Lennard-Jones y potencial de Coulomb) y las interacciones enlazantes (extensión y compresión de enlaces entre dos átomos y apertura o cierre de ángulos entre tres átomos con enlaces consecutivos).

La expresión matemática para el campo de fuerza COMPASS corresponde a (Emami *et al.*, 2014).

$$\begin{aligned}
E_{Total} = & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] \\
& + \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_2(\theta - \theta_0)^3 + k_2(\theta - \theta_0)^4] \\
& + \sum_\phi [k_1(1 - \cos\phi) + k_2(1 - \cos 2\phi) + k_3(1 - \cos 3\phi)] + \\
& \sum_x k_2 x^2 + \sum_{bb'} k(b - b_0)(\quad) + (b' - b'_0) + \sum_{b\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
& + \sum_{b\phi} (b - b_0)[k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi +] \sum_{b\theta} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) \\
& + \sum_{\theta\theta\phi} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos\phi + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} E_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
\end{aligned}$$

Donde los términos de la parte derecha son, en su orden, las energías por: variaciones en distancias de enlaces, variaciones en amplitud de ángulos de enlace, variaciones en ángulos diedros, interacciones entre las variaciones de los enlaces y los ángulos, fuerzas electrostáticas y fuerzas de van der Waals. Asimismo, los parámetros k se encuentran definidos para cada tipo de interacción (Emami *et al.*, 2014).

Por otra parte, la solución de las ecuaciones de movimiento puede ser realizada por medio del algoritmo de Verlet; uno de los algoritmos de orden superior frecuentemente utilizado en simulaciones de dinámica molecular es el propuesto por Verlet (1967). En este algoritmo, la posición es predicha con la siguiente ecuación,

$$x_1 = x_0 + v_0 \Delta t + \frac{1}{2} \alpha_0 \Delta t^2$$

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + \alpha_n \Delta t^2$$

Donde x_n y x_{n+1} corresponden a las posiciones en el tiempo n y $n + 1$, respectivamente.

v_n y a_n corresponden a la velocidad y a la aceleración en el tiempo n , mientras que a_{n+1}

hace referencia a la aceleración en el tiempo $n + 1$. Δt es el avance en el tiempo Verlet (1967).

Un programa de uso libre que ya tiene codificado el algoritmo de Verlet corresponde a LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Este simulador implementa la dinámica molecular clásica para cálculos en paralelo (Plimpton, 1995), manipulando hasta millones de átomos. LAMMPS es distribuido por Sandia National Laboratories de manera de código abierto, bajo la licencia pública GNU (<http://lammps.sandia.gov>). La ejecución de LAMMPS requiere de la definición de las coordenadas, las clases de átomos, las clases de enlaces, las clases de ángulos, las clases de ángulos diedros, los parámetros del campo de fuerza y las instrucciones de solución de las ecuaciones de movimiento de Newton. Lo anterior puede ser especificado en archivos de texto separados con las extensiones: “mod.*”, conteniendo los parámetros del campo de fuerza; “data.*” conteniendo las coordenadas y las clases de átomos, enlaces y otros; “in.*” conteniendo las instrucciones de solución de las ecuaciones de movimiento.

2.3 Estado del Arte

Heuchel *et al.* (1999) aplicaron una simulación molecular de tipo Monte Carlo en la predicción de la adsorción de componentes puros y mezclas binarias de metano y dióxido de carbono en carbón activado. Los autores también determinaron de manera experimental la distribución de poro en el carbón activado, y desarrollaron simulaciones Monte Carlo, considerando distribuciones de poro de 5 a 72 Å. Las simulaciones con metano consideraron las fuerzas de van der Waals, según la ecuación de Lennard-jones 6-12. Entre los resultados, Heuchel *et al.*, reportan gráficas de variación de la adsorción de metano para diferentes tamaños de poro y diferentes presiones. Los autores afirman que los tamaños de poro entre 4 y 6 Å y entre 14 y 15 Å en el carbón activado presentan los mayores valores de adsorción de metano. Asimismo, los autores afirman que un aumento en la presión conlleva un aumento en la adsorción de metano. Según los

autores, la simulación predijo los resultados experimentales de la adsorción de mezclas binarias metano+CO₂, así como la adsorción de cada componente puro. El trabajo de Heuchel *et al.*, contiene valores de tamaño de poro y capacidades de adsorción, que son utilizados como punto de comparación en el presente trabajo.

Lithoxoos *et al.* (2012) desarrollaron un análisis de la capacidad de adsorción del metano en carbón activado a 298 K y con presiones de 0,01 a 20 bar, utilizando simulación molecular con Monte Carlo y el campo de fuerza OPLS, que incluye Lennard-Jones 6-12 para las interacciones de van der Waals. Según los resultados, los autores afirman que la adsorción de metano incrementa con la presión del sistema, presentando la mayor concentración de moléculas de metano en las paredes exteriores del carbón activado. Los resultados de los autores son comparables con resultados experimentales reportados en la literatura. El trabajo de Lithoxoos *et al.*, es utilizado en el presente documento como comparación de la adsorción de metano en carbón activado.

Las anteriores referencias indican que la adsorción de metano en carbón activado puede ser analizada por medio de métodos de simulación molecular de Monte Carlo. En comparación el presente documento aplica el método de simulación de dinámica molecular, en el análisis del sistema de adsorción.

3. Metodología

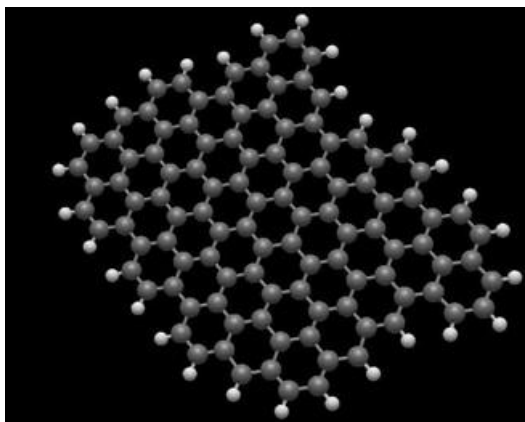
Las actividades desarrolladas para la consecución de los objetivos específicos son descritas a continuación.

Actividad 1. Proposición estructura carbón activado. La estructura del carbón activado fue tomada como una formación apilada de láminas de grafeno, según los trabajos de Thomson y

Gubbins (2000), Harris *et al.* (2008) y Oufir *et al.* (2021). La Figura 1 ilustra la lámina de grafeno, conformada por 41 anillos de 108 átomos de C y 30 átomos de H, estos últimos bordean la lámina (ver Thomson y Gubbins, 2000). La lámina de grafeno de la Figura 1 fue utilizada en la construcción de la celda de carbón activado. Un número de 48 láminas de grafeno fueron colocadas en una caja de con dimensiones $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$; la cantidad de láminas y el tamaño de la celda fueron seleccionados con base en la densidad del carbón activado (1,48 g/mL) y en simulaciones previas de literatura (Moghanjoghi, 2020; Salestan y Taghizadeh, 2019; Canogia-Lopes y Pádua, 2006; Yang *et al.*, 2020). La configuración de las 48 láminas de grafeno en la caja de simulación fue definida con base en el programa de uso libre Packmol (Martínez *et al.*, 2009).

Figura 1.

Lámina de grafeno utilizada en la construcción de la celda de carbón activado.



Actividad 2. Simulación de la celda de carbón activado. La simulación de la celda con la configuración inicial de láminas de grafeno fue efectuada para la obtención de una configuración estable de la celda de carbón activado. La simulación incluyó (ver Thomson y Gubbins, 2000; Harris *et al.*, 2008; Oufir *et al.*, 2021): una minimización configuracional por mecánica molecular y el campo de fuerza COMPASS (Sun, 1998), con una posterior etapa de equilibrio de la energía, en el colectivo microcanónico NVE por 1 ns, a 10000 K. Después, varias etapas de enfriamientos

posteriores (*quench*) hasta 300 K fueron aplicadas en el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) por 1 ns. Seguidamente, una relajación y una etapa de producción fueron desarrolladas a 300 K en el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) por 1 ns, cada una. Los tiempos de avance de las anteriores simulaciones correspondieron a 1 ps.

Actividad 3. Preparación de los sistemas de captura de metano con carbón activado. La celda con la configuración estable de carbón activado fue utilizada en la simulación de la captura de CH₄. La celda de carbón activado fue rodeada con un número de moléculas de metano, considerando un espacio de 50 Å adicionales en cada cara de la celda de metano. El número de moléculas fue determinado por medio de la ecuación de estado del gas ideal, a diferentes condiciones de presión para una temperatura fija de 300 K. El programa Packmol fue utilizado en la configuración espacial de los sistemas para la simulación de la captura de CH₄.

Actividad 4. Simulación de la captura de metano con carbón activado a diferentes presiones: Los archivos de simulación fueron preparados con los resultados del empaquetamiento reportado por Packmol. Los parámetros del campo de fuerza del metano fueron tomados del trabajo de Kondratyuk y Pisarev (2019). Las etapas consideradas en las simulaciones con la celda de carbón activado rodeada de moléculas de metano consideraron: una etapa de equilibrio de la energía a 300 K en el colectivo microcanónico (NVE) por 0.1 ns; una etapa de equilibrio en la temperatura con el colectivo canónico (NVT) a 300 K por 0.1 ns; y dos etapas posteriores de producción con el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) a 300 K y a la presión de trabajo respectiva, por 1 ns, cada una. Los tiempos de avance de las anteriores simulaciones correspondieron a 1 ps.

Actividad 5. Análisis de resultados: Los resultados de las simulaciones en las etapas de producción (archivos “.data”) fueron visualizados y analizados, por medio del programa de uso

libre OVITO. Una distancia de 5 Å fue asumida como límite para la captura de metano en carbón activado (Heuchel *et al.*, 1999; Lithoxoos *et al.*, 2012). Con esto, las moléculas de CH₄ capturadas fueron contabilizadas, considerando una separación máxima de 5 Å a la celda de carbón activado. Las adsorciones o capturas de metano en carbón activado fueron calculadas en términos de mmol de CH₄/mg de carbón, para cada presión de simulación de la actividad 4. Los resultados obtenidos fueron comparados con los resultados reportados en la literatura (Heuchel *et al.*, 1999; Lithoxoos *et al.*, 2012), teniendo en cuenta las presiones y el tamaño del poro.

Las simulaciones de la estabilización de la celda de carbón activado y de los procesos de captura de metano fueron efectuadas en LAMMPS. Como fue mencionado en el capítulo anterior, las simulaciones en LAMMPS consideran tres archivos, con extensiones “.data”, “.mod” y “.in”. En los archivos “.data” se consignaron las coordenadas de los átomos, las cargas, enlaces, ángulos, ángulos diedros y ángulos impropios. En los archivos “.mod”, los parámetros del campo de fuerza COMPASS fueron consignados para cada caso; como fue mencionado, estos parámetros fueron tomados de los trabajos de Sun (1998) y Kondratyuk y Pisarev (2019). En los archivos “.in”, las indicaciones de unidades, nombres de archivos y etapas de simulación son definidas, así como los tipos y los nombres de los archivos de salida.

4. Resultados

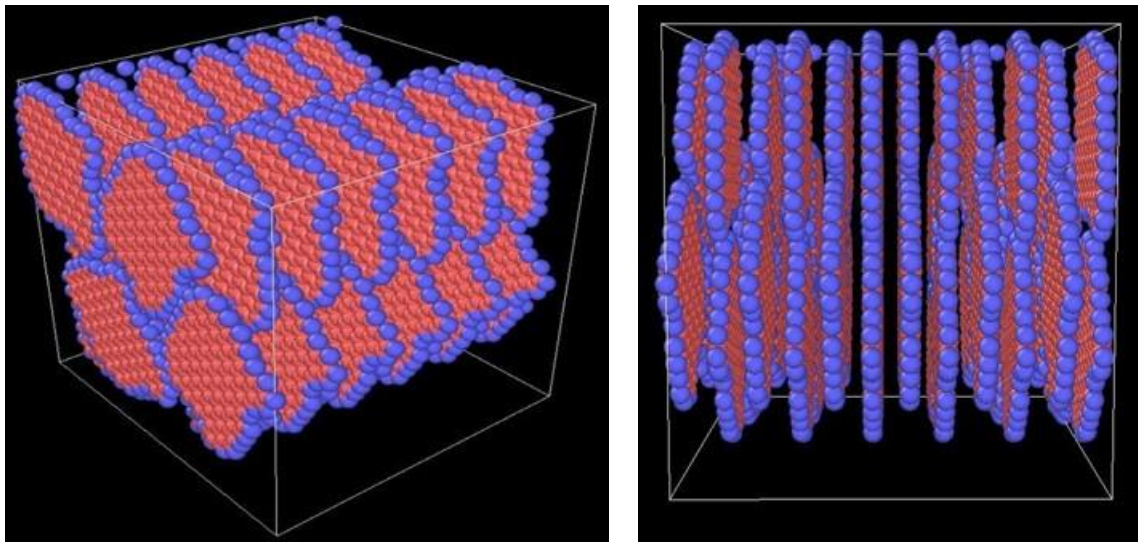
4.1 Resultados Simulación Carbón Activado

Las 48 láminas de grafeno fueron distribuidas en un espacio de 50x50x50 Å³ representando una celda de carbón activado (ver Metodología). El número de átomos totales de las 48 láminas corresponde a 6624, de los cuales 5184 son de C y 1440 son de H. La Figura 2 presenta la

distribución de las 48 láminas de grafeno obtenidas en Packmol; según esta figura, debido a su tamaño, las láminas son ordenadas de manera longitudinal, evitando el solapamiento entre los átomos. La estructura de carbón activado fue sujeta a simulación por dinámica molecular, con las etapas descritas en la Metodología.

Figura 2.

Imágenes de la configuración inicial para la celda de carbón activado antes de la simulación.



(a) Vista de perfil

(b) Vista lateral

Nota. Los átomos de C son presentados de color rojo; los átomos de H en color azul.

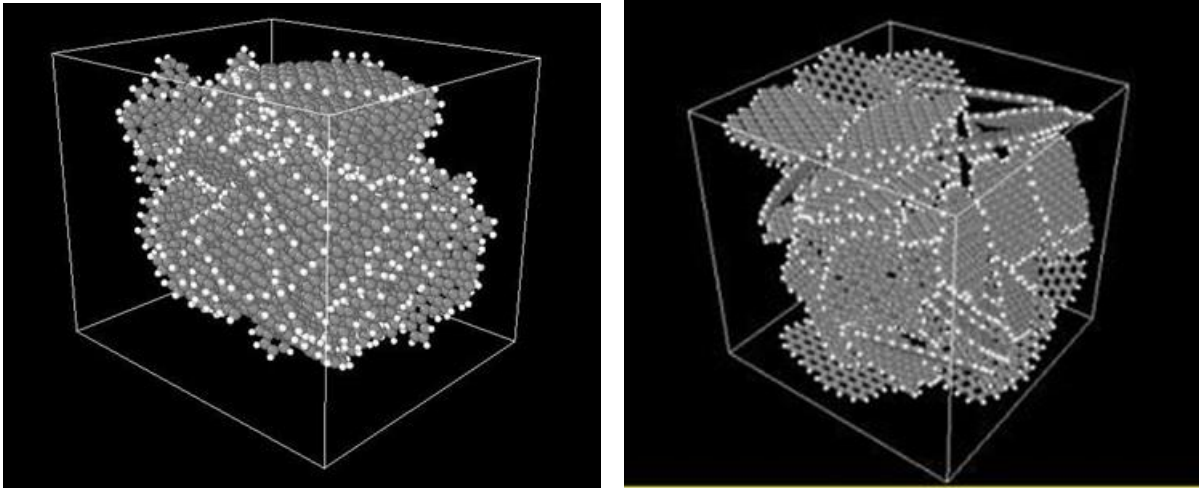
La Figura 3 exhibe la estructura final del carbón activado obtenida después de la simulación con dinámica molecular. Según la configuración final (Figura 3), las láminas se redistribuyen en el espacio, perdiendo la alineación ordenada dispuesta en la configuración inicial, debido a las interacciones electrostáticas entre los átomos de C y los H que bordean las láminas de grafeno. Asimismo, varias láminas de grafeno experimentan deformación de su estructura plana para la consecución de la configuración final, presentando diferentes distancias entre las láminas vecinas (tamaños de poro). Esto coincide con lo reporta por Oufir *et al.*, 2021.

La distancia entre las láminas de grafeno o tamaño de poro fue estimada para la

configuración final; diferentes mediciones fueron tomadas entre las láminas de grafeno. El tamaño de poro promedio determinado en la configuración final fue de 3,5 Å. Este tamaño de poro se encuentra dentro de los tamaños esperados para el carbón activado (ver Heuchel *et al.*, 1999).

Figura 3.

Imágenes de la configuración final de la celda de carbón activado después de la simulación.



(a) Vista de perfil 1

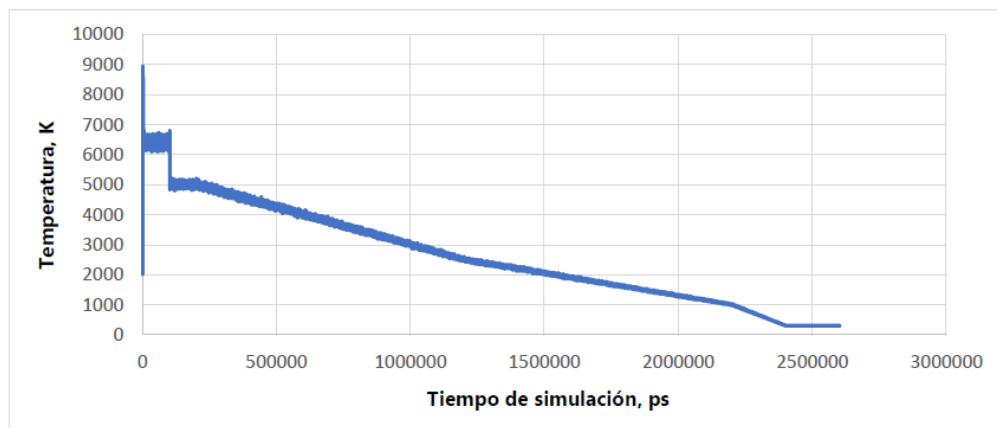
(b) Vista perfil 2

Nota. Los átomos de C son presentados de color gris; los átomos de H en color blanco.

Por su parte, la Figura 4 denota la evolución de la temperatura de la celda de carbón activado con el tiempo de simulación. Según esta figura, la celda presenta estabilidad en las diferentes etapas de la simulación, mostrando oscilaciones leves alrededor de la temperatura establecida en cada etapa. La etapa final de producción presenta estabilidad, con leves oscilaciones de temperatura, alrededor de los 300 K.

Figura 4.

Evolución de la temperatura durante la simulación con la celda de carbón activado.



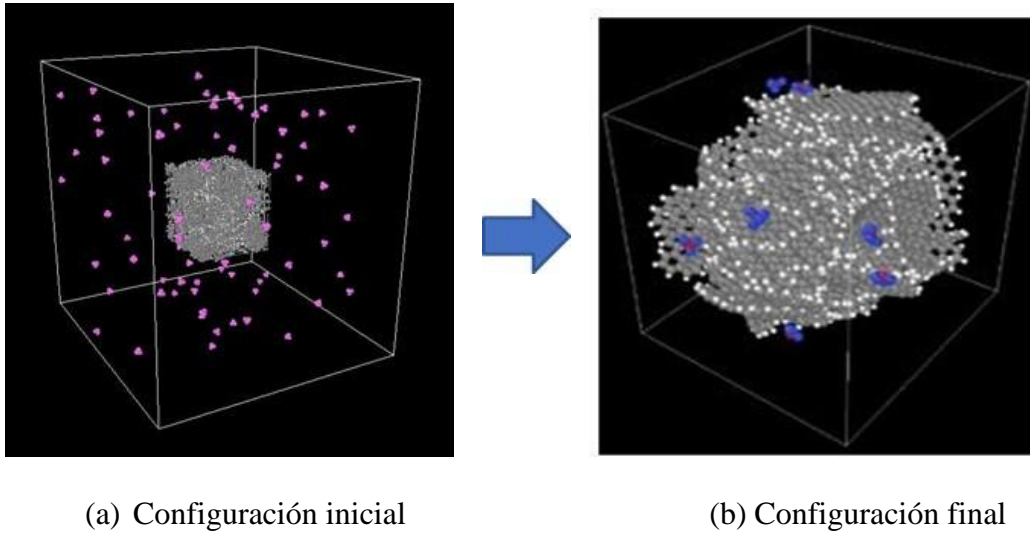
Con lo obtenido en esta sección, tanto en comparación con la literatura, como en tendencia de la simulación, es posible afirmar que la configuración final representa un modelo útil para su aplicación en simulaciones del comportamiento del carbono activado.

4.2 Resultados Simulación de la Adsorción con Carbón Activado

La configuración final de la celda de carbón activado fue utilizada en las simulaciones de la adsorción de CH₄, según lo dispuesto en la Metodología. El número de moléculas de CH₄ en las simulaciones fue de 74, 380, 762, 1142, 2285 y 4570 para las presiones de operación de 1, 5, 10, 15, 30 y 60 atm, respectivamente. Las Figuras 5 – 10 comparan las configuraciones inicial y final para cada presión de operación. En estas figuras, las imágenes de la izquierda corresponden a las configuraciones iniciales, mientras que las imágenes de la derecha corresponden a un acercamiento de la parte central (celda de carbón activado) de las configuraciones finales, las dos configuraciones a la correspondiente presión; las configuraciones iniciales fueron definidas en Packmol.

Figura 5.

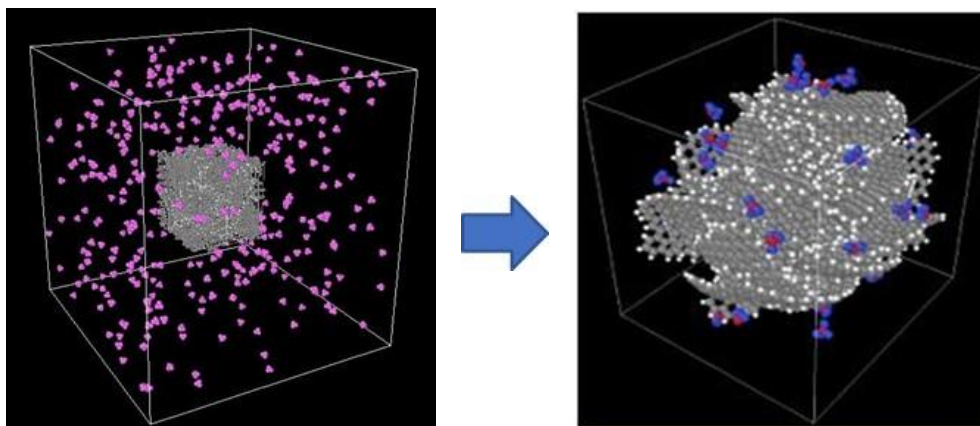
Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 1 atm.



Nota. La celda de carbón activado (átomos de color gris y blanco) se encuentra dispuesta en la parte central.

Figura 6.

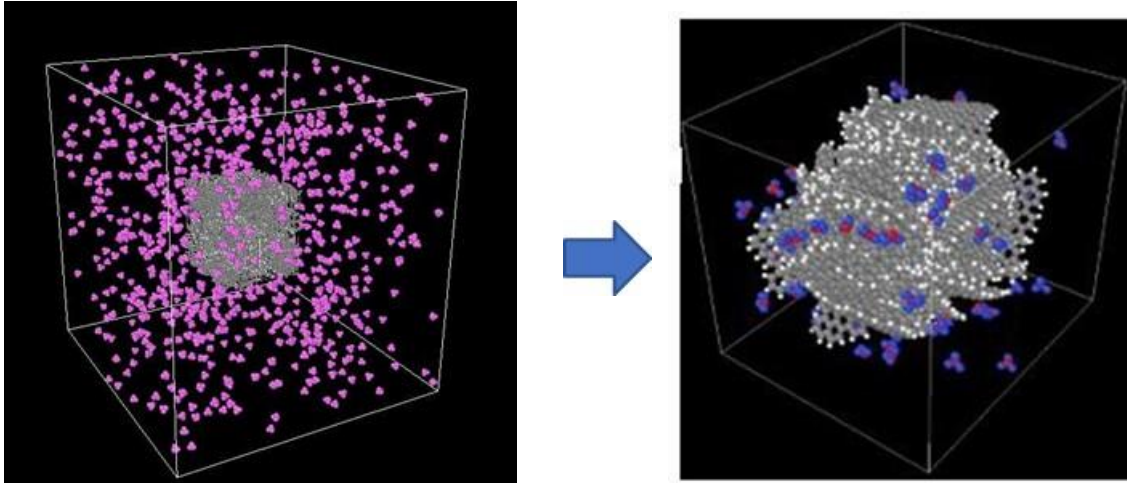
Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 5 atm.



Nota. La celda de carbón activado (átomos de color gris y blanco) se encuentra dispuesta en la parte central

Figura 7.

Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 10 atm.



(a) Configuración inicial

(b) Configuración final

Nota. La celda de carbón activado (átomos de color gris y blanco) se encuentra dispuesta en la parte central.

Figura 8.

Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 15 atm.

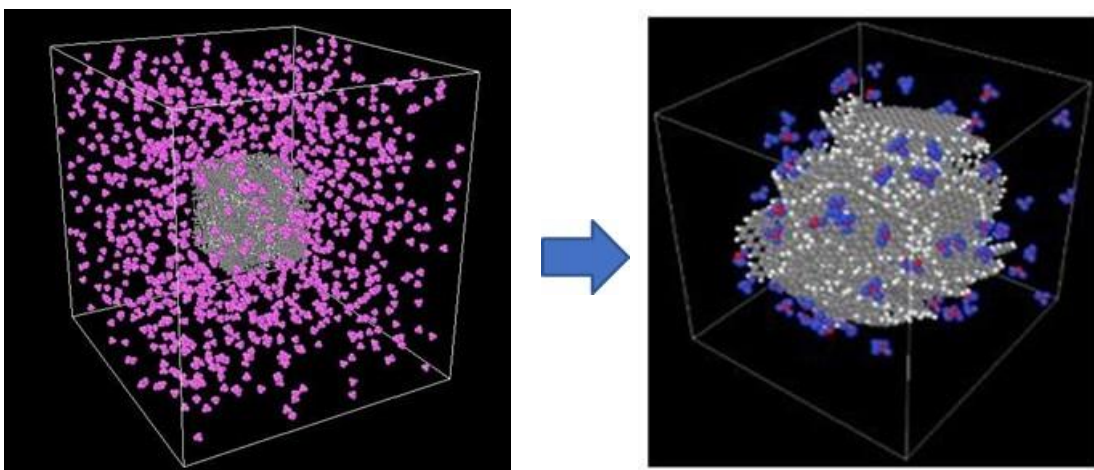
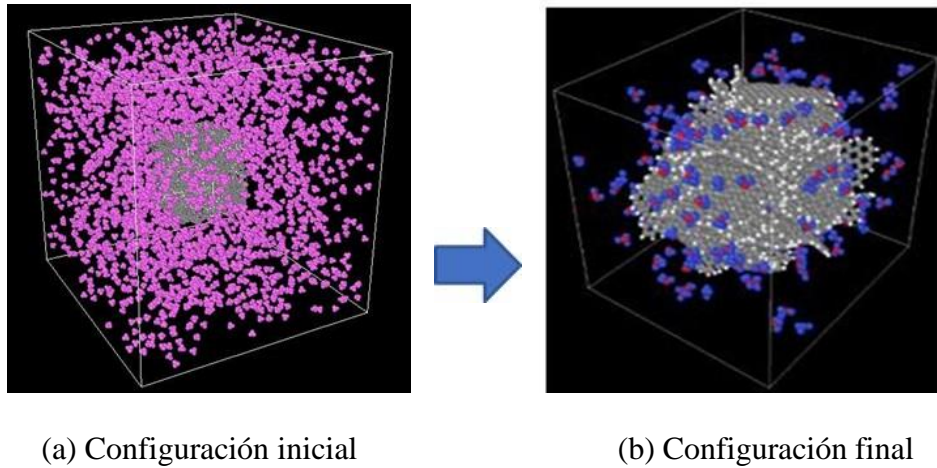


Figura 9.

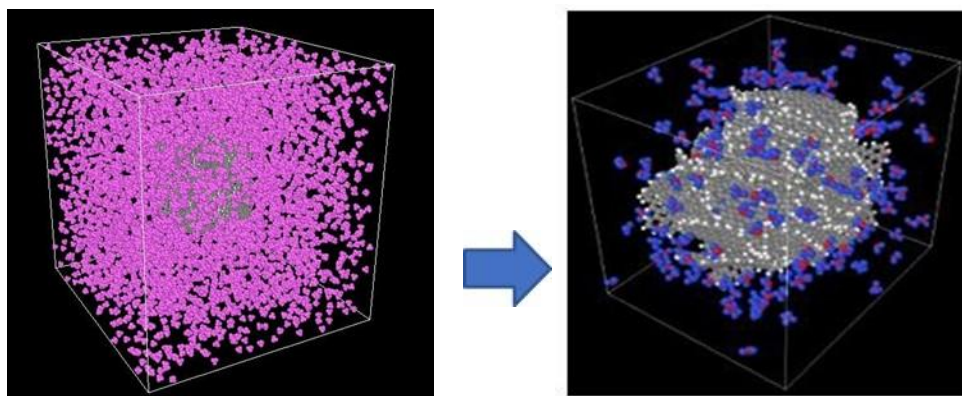
Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 30 atm.



Nota. La celda de carbón activado (átomos de color gris y blanco) se encuentra dispuesta en la parte central.

Figura 10.

Imágenes de las configuraciones iniciales y finales para la adsorción de CH₄ en carbón activado a 300 K y 60 atm.



En las Figuras 5 – 10, la configuración de la derecha ilustra las moléculas de CH₄ con distancia igual o inferior a 5 Å de la celda de carbón activado. Una distancia de 5 Å fue asumida como límite para la captura de metano en carbón activado (Heuchel *et al.*, 1999; Lithoxoos *et al.*,

2012). La Tabla 1 presenta un resumen de las condiciones al inicio y al final de cada simulación. En esta tabla, la columna de “Moléculas CH₄ iniciales en vuelo” reporta las moléculas totales de CH₄ a cada presión, mientras que la columna “Moléculas CH₄ finales en vuelo” denota las moléculas de CH₄ a una distancia superior de 5 Å de la celda de carbón activado; por su parte, la columna “Moléculas CH₄ adsorbidas” refiere a las moléculas de CH₄ con una distancia igual o inferior a 5 Å de la celda de carbón activado. La cuantificación de la adsorción de mmoles de CH₄ por gramo de carbón activado es presentada en la columna “Relación molar”, mientras que la cuantificación en términos de moléculas de CH₄ por volumen de la celda de carbón activado es presentado en la columna “Densidad”.

Tabla 1.

Resultados para las simulaciones de la captura de metano con la celda de carbón activado a diferentes presiones.

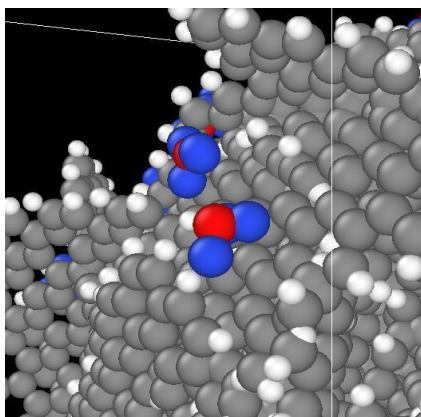
Presión, atm	Moléculas CH ₄ iniciales en vuelo	Moléculas CH ₄ finales en vuelo	Moléculas CH ₄ Adsorbidas	Relación molar, mmol CH ₄ /g CA	Densidad, moléculas CH ₄ /nm ³
1	74	62	12	0,19	0,10
5	380	341	39	0,61	0,33
10	762	697	65	1,01	0,55
15	1142	1057	85	1,32	0,71
30	2285	2124	161	2,51	1,35
60	4570	4352	218	3,39	1,83

Según las Figuras 5 – 10 y los datos de adsorción de la Tabla 1, la captura de CH₄ aumenta con el aumento en la presión del sistema. El detalle de la orientación espacial de las moléculas de CH₄ adsorbidas en carbón activado, fue definido por visualización de las estructuras finales de simulación. La Figura 11 muestra la orientación de algunas moléculas de CH₄ adsorbidas en carbón activado. Según esta figura, la molécula de metano presenta una orientación de los H en dirección

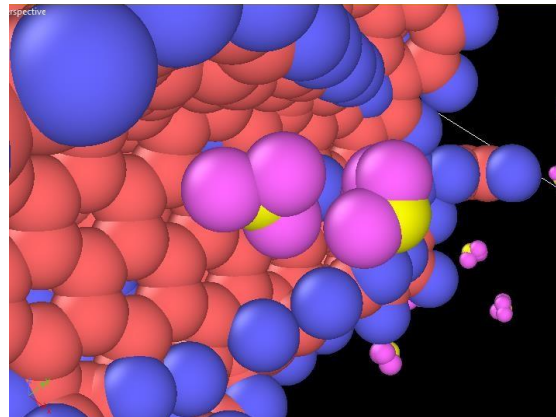
a los carbonos de las láminas de grafeno; esa disposición es común para las presiones de trabajo. Con esto, la interacción que domina la captura de CH₄ en carbón activado corresponde a la de tipo van der Waals, que en el campo de fuerza se define matemáticamente con la ecuación de Lennard-Jones 6-12 (Emami *et al.*, 2014); esta conclusión obtenida con la simulación, desarrollada en el presente documento, coincide con lo reportado en literatura (Lithoxoos *et al.*, 2012). La distancia promedio medida para diferentes moléculas de metano adsorbidas a las presiones consideradas, desde los H a los C de las láminas de grafeno, se encuentra en un valor de 2,85 Å.

Figura 11.

Imagen de la orientación espacial de moléculas de CH₄ adsorbidas en carbón activado, según configuración finales a 300 K y 1 atm y 300 K y 5 atm.



(a) Configuración final a 1 atm



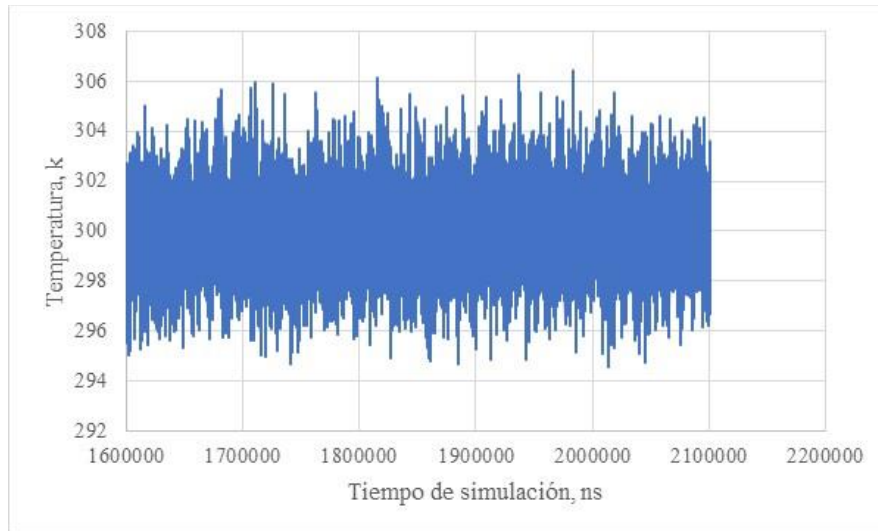
(b) Configuración final 5 atm

Nota. En la imagen de la izquierda, los átomos de C están en gris y H en blanco en el carbón activado, mientras que el C y los H del metano están en rojo y azul. En la imagen de la derecha, los C y H del carbón activado están en rojo y azul, respectivamente, mientras que en el metano, C y H están en amarillo y morado, respectivamente. De otro lado, las simulaciones para todas las presiones mostraron estabilidad en la tendenciade la temperatura con el tiempo de simulación. La Figura 12 presenta la tendencia de la temperatura vs tiempo de simulación. Según esta figura, la

temperatura presenta oscilaciones en el intervalo 300 ± 3 K. Este intervalo es suficientemente bajo para considerar que la simulación se encuentra estable (Frenkel y Smit, 2002).

Figura 12.

Tendencia de la temperatura en la simulación a 300 K y 5 atm para las etapas de equilibrio y producción.

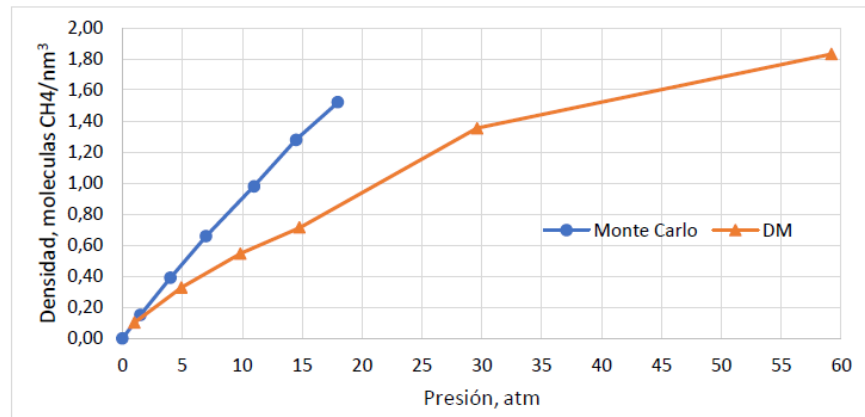


Nota. Las simulaciones de las demás presiones mostraron la misma tendencia de oscilación en las etapas de equilibrio y producción.

Los resultados de captura de CH₄ en carbón activado, obtenidos en el presente documento son comparados en la Figura 13, con los resultados obtenidos por Lithoxoos *et al.* (2012). Asimismo, la Figura 14 presenta una comparación entre los resultados reportados por Heuchel *et al.* (1999) y los calculados en el presente documento. Según las Figuras 13 y 14, las predicciones de captura de CH₄, obtenidas en el presente documento, se encuentran por debajo de las adsorciones reportadas por Lithoxoos *et al.* (2012) y Heuchel *et al.* (1999). Lo anterior se debe al mayor tamaño de poro o distancias entre las láminas que se tienen en las celdas de carbón activado en los trabajos de Lithoxoos *et al.* (2012) y Heuchel *et al.* (1999), comparado con el presente documento.

Figura 13.

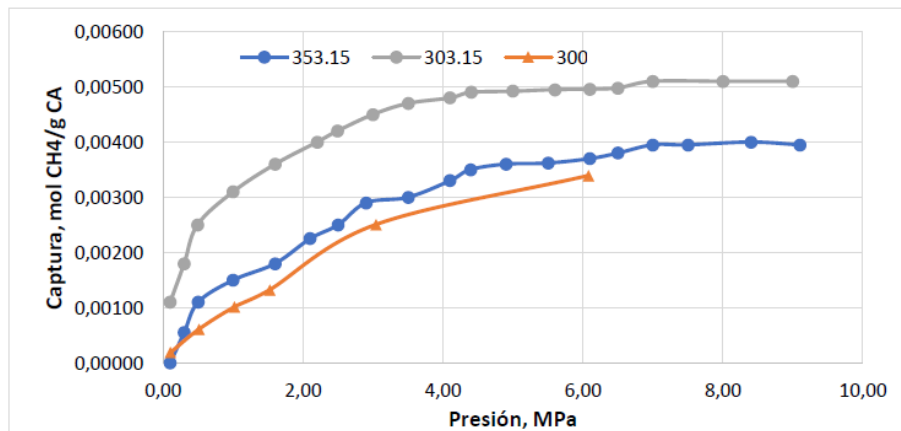
Variación de la captura de CH₄ en carbón activado a diferentes presiones y 300 K.



Nota. Los resultados de Lithoxoo *et al.* (2012) corresponden a la línea azul de marcadores circulares, mientras los resultados obtenidos en el presente documento corresponden a la línea naranja de marcadores triangulares.

Figura 14.

Variación de la captura de CH₄ en carbón activado a diferentes presiones y tres temperaturas (353,15, 303,15 y 300 K).

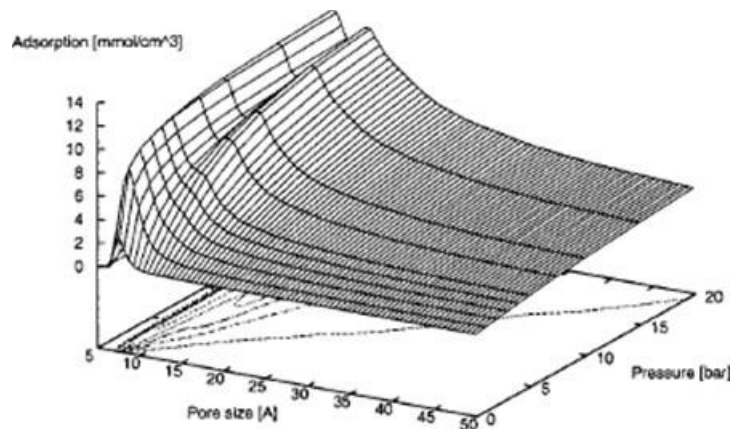


Nota. Los resultados de Heuchel *et al.* (1999) corresponden a las líneas azul y gris de marcadores circulares, mientras los resultados obtenidos en el presente documento corresponden a la línea naranja de marcadores triangulares.

Lithoxoos *et al.* (2012) establecieron una distancia fija entre las láminas de grafeno de 3,35 Å, la cual es mayor a los 2,85 Å obtenidos como promedio de las distancias de las láminas de grafeno para la presente simulación. Asimismo, Heuchel *et al.* (1999) definieron un tamaño de poro entre 5 y 6 Å, también, superior al obtenido en el presente documento. El tamaño de poro en el carbón activado influye en la capacidad de adsorción, como lo presenta la Figura 15, tomada de Heuchel *et al.* (1999). Según esta figura, las mayores adsorciones de metano en carbón activado se presentan en tamaños de poro entre 4 y 6 Å y entre 14 y 15 Å. Asimismo, según esta figura, para cualquier tamaño de poro, un aumento en la presión conduce a un aumento en la captura de CH₄.

Figura 15.

Variación de la captura de CH₄ en carbón activado a diferentes tamaños de poro y presiones.



Nota. Tomado de Heuchel *et al.* (1999).

Con lo anterior, la Figura 14 soporta los resultados obtenidos en el presente documento. El tamaño de poro, resultante de la simulación con las láminas de grafeno, en el presente documento reportó 2,85 Å, conduciendo a una menor captura de CH₄ en las simulaciones a las diferentes presiones y a 300 K; la Figura 14 muestra que este tamaño de poro presenta menor captura de CH₄ que el tamaño de poro entre 4 y 6 Å, para las diferentes presiones. Aunque los resultados del presente documento concuerdan con los reportes de literatura (Lithoxoos *et al.*, 2012; Heuchel *et*

al., 1999), el desarrollo de simulaciones considerando un tamaño de poro promedio, entre los valores de mayor captura (ver Figura 14), es recomendable para futuros trabajos en el tema.

5. Conclusiones

- El modelo de celda de carbón activado, construido a partir de láminas de grafeno, reportó estabilidad en la simulación por dinámica molecular, con una configuración final con tamaño de poro promedio de 2,85 Å, concordante con los reportes de literatura.
- Según las simulaciones de la adsorción de metano en carbón activado, por dinámica molecular, la captura se debe a las interacciones de van der Waals entre los hidrógenos del metano y los carbonos de las láminas de grafeno, particularmente, los carbonos de los bordes de las láminas.
- En concordancia con los reportes de literatura, un aumento en la presión en el sistema conduce a un aumento en la captura de metano con carbón activado.
- Los resultados de la adsorción de metano coinciden con los reportes de literatura, para el tamaño de poro promedio de la celda de carbón activado, definido en el presente documento.

6. Recomendaciones

El desarrollo de simulaciones considerando un mayor tamaño de poro promedio en la celda de carbón activado, es recomendable para futuros trabajos en el tema.

Referencias Bibliográficas

- Al-Ghouti, M. A., & Al-Absi, R. S. (2020). Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific reports*, *10*(1), 15928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>
- Borunda, A. (2021). *Methane, explained*. Environment. Recuperado abril de 2022, de <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/methane>
- Canoglia-Lopes, J., y Pádua, A. (2006). *Molecular force field for ionic liquids III: Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicianamide anions*. *J.Phys. Chem.*, *110*(39), 19586-19592.
- Carbotecnia. (2021). *¿Qué es el carbón activado? y ¿Para qué sirve?* Recuperado 2022, de <https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/carbon-activado/que-es-carbon-activado/>
- Cárdenas-Espinosa, L. P. (2009). Dinámica molecular como técnica de simulación. *Revista Habitus: Semilleros de investigación*, (1), 29–32. <https://doi.org/10.19053/22158391.12304>.
- EPA. (2021). *La EPA anuncia sesiones públicas de escucha y capacitaciones sobre la futura regla de metano para la industria de petróleo y gas natural*. US EPA. Recuperado 2022, de <https://www.epa.gov/newsreleases/la-epa-anuncia-sesiones-publicas-de-escucha-y-capacitaciones-sobre-la-futura-regla-de>
- Frenkel, D. y Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press.
- Harris, P.J.F., Liu, Z. y Suenaga, K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon.

- J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 362201 (5 pp).
- Heuchel, M., Davies, G.M., Buss, E., y Seaton, N.A. (1999). Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment. *Langmuir*, 15, 8695-8705.
- Kondratyuk, N. y Pisarev, V. (2019). Calculation of viscosities of branched alkanes from 0.1 to 1000 MPa by molecular dynamics methods using COMPASS force field. *Fluid Phase Equilibria*, 498, 151-159. 10.1016/j.fluid.2019.06.023.
- Lithoxoos, G.P., Peristeras, L.D., Boulougouris, G.C. y Economou, I.G. (2012). Monte Carlo simulation of carbon monoxide, carbon dioxide and methane adsorption on activated carbon. *Molecular Physics*, 110(11-12), 1153–1160. doi:10.1080/00268976.2012.659223
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E., y Martínez, J. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, 30(13), 2157-2164.
- Moghanjoghi, M.A. (2020). *CO2 capture using ionic liquids: thermodynamic modeling and molecular dynamic simulation*. A thesis submitted to the school of Graduate Studies as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Faculty of Engineering and Applied Science. Memorial University of Newfoundland. Canada.
- Nature Editorial. (2020). *Control methane to slow global warming — fast*. Nature. Recuperado 2022, de https://www.nature.com/articles/d41586-021-02287-y?error=cookies_not_supported&code=a8565b4f-278e-42d7-aea6-e903f0107619
- ONU. (2021). *Reducir las emisiones de metano un 45% en 10 años es factible*. Noticias ONU. Recuperado 2022, de <https://news.un.org/es/story/2021/05/1491742>
- Oufir, Z.E., Ramézani, H., Mathieu, N. y Delpeux, S. (2021). *Impact of adsorbent carbons and*

- carbon surface conductivity on adsorption capacity of CO₂, CH₄, N₂ and gas separation.* Computational Materials Science, 199, 110572.
- Plimpton, S. (1995). *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics.* Journal of Computational Physics, 117(1), 1-19.
- Salestan, S., y Taghizadeh, M. (2019). *The effect of impurity on the separation of CO₂ from N₂ by MCM-41: A simulation study.* Chemical Physics, 524, 124-130.
- Scior, T. y Lozano-Aponte, J. (2014). ¿Qué sabe Ud. Acerca de... Dinámica Molecular? *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 45(1), 86-88. [Fecha de Consulta 12 de abril de 2022]. ISSN: 1870-0195. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57932293010>
- Sun, R.C. (2010). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels.* 10.1016/C2009-0-06759-2.
- Thomson, K.T. y Gubbins, K.E. (2000). Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse Monte Carlo. *Langmuir*, 16, 5761-5773.
- Verlet, L. (1967). Computer 'Experiments' on Classical Fluids. Pt. 1, Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159, 98-103.
- Yang, F., Wang, X., Liu, Y., Yang, Y., Zhao, M., Liu, X., y Li, W. (2020). Understanding CO₂ capture kinetics and energetics by ionic liquids with molecular dynamics simulation. *RSC Advances*, 10(24), 13968-13974.