

Determinación de la Densidad de la Fase Adsorbida de Metano e Hidrógeno Supercríticos en Carbón Activado

A.A. García-Blanco, J.C.A. de Oliveira, A. Vallone, R. López and K. Sapag

Instituto de Física Aplicada San Luis (INFAP) -CONICET
Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917 (5700) San Luis.
e-mail: sapag@unsl.edu.ar

El estudio de la adsorción de gases supercríticos a altas presiones como el metano y el hidrógeno, es relevante para aplicaciones de almacenamiento de gases con aplicaciones energéticas en materiales porosos, donde un parámetro a destacar es la densidad de la fase adsorbida.

En este trabajo, se simularon mediante el método de Monte Carlo en el Gran Canónico (MCGC) isothermas de metano e hidrógeno en poros de geometría tipo placas paralelas, típico en carbones activados, con el fin de analizar el tipo de llenado en los poros y la densidad de la fase adsorbida.

Por otro lado, se midieron isothermas experimentales de metano a 298K e hidrógeno a 77K desde presiones subatmosféricas hasta 40 bares sobre un carbón activado comercial. Se calculó la densidad de la fase adsorbida a partir de los datos experimentales empleando la ecuación de Toth para modelar la isoterma de adsorción absoluta y se comparó con los valores obtenidos a partir de los datos de simulación molecular, encontrando coincidencias en las dos metodologías.

Palabras Claves: Adsorción, Densidad de fase adsorbida, Almacenamiento de metano, Almacenamiento de hidrógeno

The study of gas adsorption at high pressures of supercritical gases, such as methane and hydrogen, is important for applications of gas storage in porous materials, where an important parameter is the density of the adsorbed phase.

In this work we have performed Gran Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations of the adsorption of methane and hydrogen in pores with slit geometry, and analyzed the pore filling process and the density of the adsorbed phase.

On the other hand, experimental isotherms of methane and hydrogen at 298 K and 77 K from subatmospheric pressures to 40 bar have been measured over a commercial activated carbon. The density of the adsorbed phase has been calculated from experimental data, using Toth equation to model the absolute isotherm of adsorption. The obtained values of adsorbed phase density were compared with values obtained with simulation data, finding agreement between both approaches.

Key Word: Adsorption, Adsorbed phase density, Methane Storage, Hydrogen storage.

I. INTRODUCCIÓN

La adsorción física de gases o fisisorción, es un fenómeno superficial en el que intervienen fuerzas débiles como la de Van der Waals entre las moléculas del gas (adsorbato) y los átomos que componen la superficie sólida (adsorbente). En general, para adsorbentes con igual interacción adsorbente-adsorbato, una mayor superficie específica se relaciona con una mayor capacidad de adsorción. En los sólidos porosos, el potencial de interacción adsorbato-adsorbente se incrementa debido a la cercanía de las paredes del sólido, aumentando la cantidad de gas adsorbido al interior de estos poros¹⁻².

Los modelos teóricos utilizados para describir el proceso de adsorción en este tipo de materiales se basan en el análisis de la denominada *isoterma* de adsorción, que da cuenta de la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie en función de la presión a una temperatura constante.

La búsqueda de sustitutos del petróleo ha propiciado un crecimiento en las mediciones de adsorción de gases como el CH₄ y el H₂ a presiones superiores a la atmosférica, con el fin de estudiar la viabilidad de

almacenar la mayor cantidad de estos gases a la menor presión posible, aprovechando la adsorción sobre sólidos porosos. Al mismo tiempo, se ha incrementado el desarrollo de los modelos teóricos necesarios para explicar los fenómenos observados en este tipo de estudios³⁻¹⁹.

Una propiedad importante de estos dos gases es que se encuentran en estado supercrítico a temperatura ambiente (a la cual se desea implementar una solución viable de almacenamiento de gases en vehículos), otorgándoles características especiales, entre las que destaca la ausencia de la transición de fase gas-líquido, que es importante en algunos modelos aplicados al estudio de los sólidos porosos mediante adsorción de gases. Esta característica hace que los gases supercríticos (o fluidos supercríticos, a presiones suficientemente altas) tiendan a adsorberse muy cerca de la superficie de un sólido, formando una monocapa. En el caso de sólidos porosos, el incremento del potencial de interacción gas-sólido en el interior del poro, hace que puedan formarse hasta dos o tres capas de moléculas adsorbidas, de manera que en los microporos más estrechos, los poros estarán llenos del adsorbato y en los microporos más

grandes y en los mesoporos, sólo se formará una monocapa cercana a la superficie, de manera que la fase adsorbida será una fracción del volumen de estos poros.

A diferencia de las isothermas tradicionales en las cuales se llega a una presión máxima de trabajo de 1 atmósfera, en las isothermas a alta presión es de vital importancia diferenciar entre la llamada cantidad adsorbida en exceso y la cantidad adsorbida absoluta. Esta última se define como la cantidad de gas que se encuentra sobre la superficie total del adsorbente ocupando un volumen V_{ads} por efecto de la interacción adsorbato-adsorbente, mas la cantidad de gas presente en el volumen V_{ads} por efecto de la presión. La primera en cambio, es únicamente la cantidad de gas que se encuentra sobre la superficie total del adsorbente ocupando un volumen V_{ads} por efecto de la interacción adsorbato-adsorbente, y es la que se determina experimentalmente²⁰⁻²⁴.

La diferencia entre estas dos cantidades se hace más notable a medida que se aumenta la presión de trabajo, dado que aumenta la cantidad de gas presente en el volumen poroso debido a la presión, o dicho de otro modo, aumenta la densidad del gas no adsorbido. Esto tiene como consecuencia que las isothermas experimentales (isothermas en exceso) alcancen un máximo después del cual presentan una leve disminución en la cantidad adsorbida^{20,24,26}.

A fin de aplicar modelos teóricos que ayuden a explicar los comportamientos observados es necesario trabajar con las cantidades adsorbidas absolutas. Por ello hay que determinar de algún modo cual es el valor del volumen V_{ads} que ocupa la fase adsorbida dentro del volumen poroso, a fin de añadir al valor experimental el número de moles de gas que ocuparían ese mismo volumen debido solo a la presión.

La correcta determinación de este volumen es aún motivo de discusión y se han generado un gran número de trabajos en los que se proponen varios métodos para calcularlo. El más simple sugiere utilizar el volumen de microporos obtenido a partir de la isoterma de N_2 a 77K, pero tiene el inconveniente de que es válido solo cuando el material posee poros pequeños, ya que debido al incremento de la energía de adsorción en el interior del poro, éste estará completamente lleno. Sin embargo cuando se trabaja con materiales con una distribución de tamaños de poro amplia, los poros de dimensiones mayores no estarán completamente llenos. Otros métodos sugieren utilizar la densidad de la fase adsorbida de modo que el volumen de adsorción queda definido como aquel en el que el gas posee una densidad diferente a la que tendría el gas a la presión y temperatura de trabajo.

En este trabajo se simuló mediante el método de Monte Carlo en el Gran Canónico, isothermas de metano e hidrógeno en poros de geometría tipo placas paralelas, típico de carbones activados. Se determinó el número de moléculas adsorbidas en poros de

diferentes tamaños y con él se calculó el perfil de densidad de gas al interior del poro.

Por otro lado, se realizaron isothermas experimentales con metano a 298K e hidrógeno a 77K desde presiones subatmosféricas hasta 40 bares, sobre un carbón activado comercial. Las isothermas experimentales de adsorción de metano e hidrógeno se ajustaron con las simuladas, obteniendo su distribución de tamaños de poro.

Finalmente a partir de los datos experimentales se calculó la densidad de la fase adsorbida, empleando un ajuste con la ecuación de Toth y se comparó la densidad de la fase adsorbida así obtenida con el perfil de densidad de los tamaños de poro que corresponden a la muestra según su PSD.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Isothermas de Adsorción

Para todas las mediciones experimentales se utilizó un carbón activado comercial marca Maxsorb, comercializado por Kansai Coke & Co. Las isothermas de adsorción de hidrógeno a baja presión (presiones menores a 1bar) se realizaron en un equipo Micromeritics Asap 2000 y las de metano a baja presión (presiones menores a 1bar) en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Instruments. Para las isothermas a alta presión (de 1bar a 35bar) se utilizó un equipo volumétrico HPVA 100 de VTI Corporation. Previo a cada análisis de adsorción a baja y alta presión las muestras fueron desgasadas a 250°C en un vacío de 5×10^{-3} torr durante 8 horas.

Simulación Molecular

Se ha empleado el método de MCGC para simular el proceso de adsorción de los gases estudiados, ya que la implementación de esta metodología de simulación se encuentra bien establecida y documentada^{26,27}.

En el modelo de simulación empleado, las moléculas de adsorbato son consideradas como sitios de interacción Lennard-Jones de un centro (se considera a las moléculas "de geometría esférica"). Con esta suposición pueden reproducirse datos experimentales de coexistencia del fluido para cada adsorbato, con precisión razonable. Claramente, para problemas que requieran un mayor grado de exactitud, se requieren potenciales de interacción más refinados. El potencial gas-gas se calcula a partir de la ecuación de Lennard-Jones:

$$U_{gg}(r) = -4\epsilon_{gg} \left[\left(\frac{\sigma_{gg}}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{gg}}{r} \right)^{12} \right] \quad (1)$$

Donde ϵ_{gg} y σ_{gg} son los parámetros energético y geométrico, respectivamente y r es la separación molecular (Tabla 1).

Los poros del carbón activado son modelados como placas planas paralelas, donde el potencial gas-sólido

está dado por la superposición de dos potenciales de Steele, uno para cada plano infinito:

$$U_{gs}(z) = 2\pi \epsilon_{gs} \rho_c \sigma^2 g_s \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} + \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 \frac{\sigma_{gs}^4}{3\Delta(z+0.6L)^3} \right\} \quad (2)$$

Donde Δ es la separación entre capas de grafito (0.335 nm), ρ_c es el número de átomos de carbono por unidad de volumen de grafito (114 nm⁻³), z es la distancia desde el centro de una molécula de gas al núcleo de los átomos de carbono en el plano de la superficie grafitica, ϵ_{gs} y σ_{gs} son los parámetros LJ entre una molécula de gas a una molécula de gas y la placa grafitica a una distancia z . Los valores de los parámetros incluidos en los potenciales de interacción (ec. 1 y 2) se presentan en la tabla 1²⁸⁻³¹, donde el parámetro σ representa el diámetro de colisión de LJ, siendo σ_{gg} para los gases y σ_g para el carbono.

Tabla 1: Parámetros de interacción gas-gas y gas-sólido

Molécula	σ (nm)	ϵ_{gg}/k_B (K)*	ϵ_{gs}/k_B (K)**
CH ₄	0.3821	148.2	64.4
H ₂	0.2960	34.2	30.9
C	0.3430	28.0	-

* Parámetros de Lennard Jones

** Reglas de Lorentz Berthelot

Las familias de isothermas de adsorción (θ^{modelo}) para poros de diferentes “diámetros” para los gases H₂ y CH₄, fueron obtenidas por GCMC³² (en el continuo) en un amplio rango de presiones, y a una temperatura de 77K y 298K, respectivamente. Las probabilidades de transición para cada intento de MC, el desplazamiento, la adsorción y desorción, están dadas por la reglas de Metropolis:

Desplazamiento:

$$p_{ij} = \min \left\{ 1, \frac{\xi V}{N+1} e^{[-\beta(U_{N+1} - U_N)]} \right\} \quad (3)$$

Adsorción:

$$p_{ij} = \min \left\{ 1, \frac{\xi V}{N+1} e^{[-\beta(U_{N+1} - U_N)]} \right\} \quad (4)$$

Desorción:

$$p_{ij} = \min \left\{ 1, \frac{N}{\xi V} e^{[-\beta(U_N - U_N)]} \right\} \quad (5)$$

Las dimensiones laterales de la celda para la geometría de placas fue de $L=10.3$ nm y se emplearon condiciones de borde periódicas.

La distancia de corte a partir de la cual se desprecia el potencial gas-gas, se fija en $5\sigma_{gg}$. El equilibrio se alcanza luego de 1×10^8 intentos de Monte Carlo, después del cual se toman los valores promedio sobre los siguientes 1×10^7 pasos de Monte Carlo,

espaciados entre si por 1×10^3 intentos, con el fin de asegurar la independencia estadística.

Para cada presión y temperatura, la cantidad adsorbida se calcula empleando la ecuación de gases ideales a presiones por debajo de 0.1 MPa y empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson³¹ a altas presiones. Los parámetros empleados para esta ecuación se presentan en la tabla 2³⁴⁻³⁶.

Tabla 2: Constantes críticas empleadas en la ecuación de Peng-Robinson para CH₄ e H₂.

	CH ₄	H ₂
Temperatura crítica (K)	190.6	33.20
Presión crítica (bar)	45.99	12.80
Factor de acentricidad	0.012	-0.220

Dado que las isothermas obtenidas por simulación de MCGC son las isothermas absolutas, se obtiene la isoterma en exceso correspondiente, empleando los datos de ecuación de estado del “bulk” para determinar el número de moléculas que estarían presentes en ausencia de la interacción adsorbato-adsorbente, por medio de la ecuación:

$$n_{exc}(w, P) = n_{abs}(w, P) - \rho_{bf}(P) V_{bf} \quad (6)$$

Donde, $n_{exc}(w, P)$ es el número de moléculas en exceso, $n_{abs}(w, P)$ es la cantidad absoluta de moléculas adsorbidas en la celda de simulación, para un tamaño de poro w , $\rho_{bf}(P)$ es la densidad del fluido a la presión y temperatura definidas y V_{bf} es el volumen accesible para el fluido.

La relación entre las isothermas obtenidas por la simulación de MCGC y la isoterma experimental de un sólido poroso, puede interpretarse en términos de la ecuación generalizada de adsorción (EGA):

$$N(P_i) = \int \rho(P_i, w) f(w) dw \quad (7)$$

Donde, $N(P_i)$ son los datos de la isoterma experimental, w es el tamaño del poro, $N(P, w)$ es la isoterma simulada para un poro de tamaño w y $f(w)$ es la función de distribución de tamaño de poros.

La ecuación generalizada de adsorción refleja la suposición que la isoterma local consiste en un número de isothermas individuales de un determinado tamaño, multiplicadas por su distribución relativa $f(w)$ sobre un rango de tamaños de poro determinado.

El conjunto $N(P, w)$ de isothermas simuladas para este sistema, se obtuvo por medio de la simulación de Monte Carlo. Se obtiene entonces la distribución de tamaños de poro al solucionar numéricamente la EGA, por medio de un algoritmo de mínimos cuadrados no negativos. Este es el método más empleado para estabilizar el resultado, incorporando restricciones adicionales basadas en la uniformidad de la distribución de tamaños de poro obtenida. Este método de regularización ha sido descrito en varios

trabajos³⁷⁻⁴⁰. En este trabajo se empleó el reportado por Davies et al.^{41,42}.

$$\rho(z) = \frac{N(z)}{L^2 * \Delta z} \quad (8)$$

Cálculo del perfil de densidad

Se calculó el perfil de densidad del fluido al interior del poro a partir de las coordenadas de los centros de las moléculas adsorbidas al interior del mismo, obtenidas por la simulación de MCGC. Para ello, se dividió el volumen del poro en secciones Δz de 0.1 Å (en la dirección z) y se calculó el número de moléculas en cada sección a partir de la contribución al volumen que cada molécula aporta a la sección. (En la Figura 1 se esquematiza el interior del poro, las secciones de volumen en las que se divide y la sección de volumen de las moléculas consideradas para el cálculo de la primera y segunda sección, partes A y B de la Figura 1, respectivamente). Para lo cual se procedió de la siguiente manera:

1. Calcular el número de moléculas que se encuentran a una distancia de la pared del poro de $\sigma/2$ hasta $\sigma/2 + \Delta z$ (N_1).
2. Calcular el número de moléculas que se encuentran a una distancia de la pared del poro de $\sigma/2 + \Delta z$ hasta $\sigma/2 + 2\Delta z$ (N_2), realizar esta metodología hasta calcular el número de centros de moléculas en la sección $\sigma/2 + n * \Delta z$ hasta $\sigma/2 + (n+1) * \Delta z$ (N_n).
3. Calcular el volumen ocupado por las moléculas de adsorbato en cada sección, considerando el volumen de cada molécula como el volumen de una esfera, de radio $\sigma/2$.

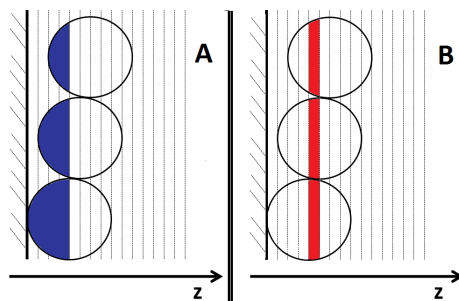


Figura 1: Esquema que muestra las secciones en las que se dividió el poro y las secciones de cada molécula que contribuyen al “llenado” de cada sección. En A se muestra la primera sección del volumen dentro del poro considerada, que comprende volumen hasta el centro de una molécula con los centros a una distancia de $\sigma/2$ desde la pared.

4. Calcular el número de moléculas ($N(z)$) que corresponden al volumen calculado en 3.
5. Calcular la densidad en cada sección, de acuerdo a:

III. RESULTADOS

Perfiles de densidad del metano adsorbido

En la Figura 2 se muestra el perfil de densidad del metano para tres tamaños de poro: 3σ , 5σ , y 10σ . La figura (a) corresponde a una presión final de llenado de 10 bares mientras que en la (b) ésta presión es de 30 bar. En cada una de las gráficas se señala el valor de la densidad del metano en la fase gas (densidad del bulk). Se aprecia en el perfil obtenido que la densidad del metano alcanza un máximo y luego disminuye al alejarse de la pared del poro, llegando a coincidir con la densidad del gas (bulk) en poros de 10σ a 10 bar, lo que correspondería a una interacción cercana a cero entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente. En poros de menor tamaño (3σ), la proximidad entre las paredes hace que la densidad del metano al interior del poro aumente, siendo siempre mayor a la densidad del gas a la presión de trabajo. Esto debido al hecho de que en poros de estas dimensiones solo es posible acomodar unas pocas capas de moléculas que forman un empaquetamiento denso llenando casi completamente el volumen poroso. Para el caso de 30 bares el comportamiento es similar aunque la densidad de la fase adsorbida se mantiene por encima de la densidad del bulk aún para los poros de mayor tamaño. En la Figura 2c, se muestra la variación del potencial de interacción entre las moléculas de adsorbato y la superficie, con la distancia a la pared del poro. Se observa que los máximos de los perfiles de densidad están cerca del mínimo de la curva del potencial de interacción gas-sólido, la diferencia puede deberse a que la distribución espacial de las primeras moléculas adsorbidas vuelve inaccesible ciertas posiciones para las moléculas libres del gas, que se terminan ubicando en una franja comprendida un poco más allá del radio molecular.

Perfiles de densidad del hidrógeno adsorbido.

De modo similar se calcula el perfil de densidad para las moléculas de hidrógeno. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos para las mismas presiones finales que en el caso del metano y poros de tamaño 2, 3 y 5σ .

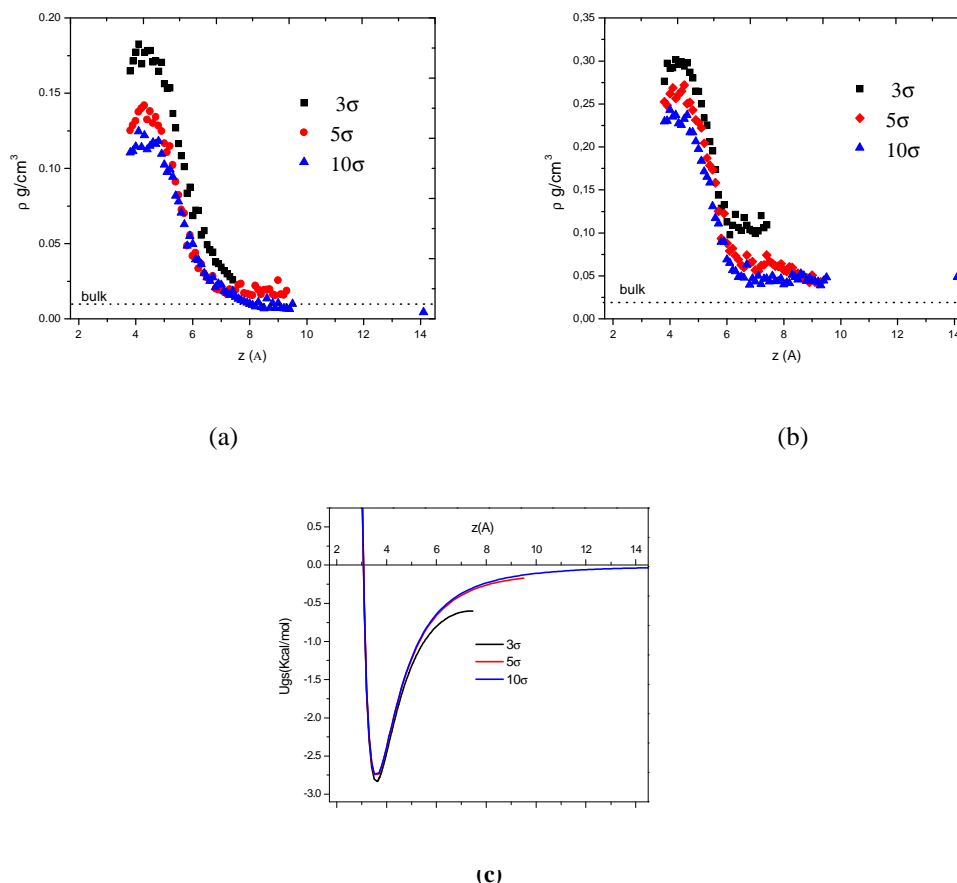


Figura 2: Perfiles de densidad de las moléculas de CH_4 en una celda de simulación para diferentes tamaños de poro, a 298K, a una presión de 10 bar (a) y 30 bar (b). Potencial de interacción gas-sólido para los tamaños de poros estudiados (c).

Al igual que lo observado en el caso del metano los perfiles de densidad del hidrógeno alcanzan un máximo y luego disminuyen inicialmente al alejarse de la pared del poro, alcanzando la densidad del bulk para poros de 5 σ a 10 bares y estando siempre por encima cuando la presión final es de 30 bares. Sin embargo a diferencia de los resultados obtenidos para metano, los perfiles de densidad de H_2 presentan un incremento en la región central del poro, siendo este hecho más notable a presiones mayores. Esto puede estar relacionado con el hecho que a la temperatura de trabajo y a presiones por encima de 13 bar, el hidrógeno es un fluido supercrítico. Vale la pena destacar que la densidad del H_2 líquido es 0,067 g/cm³, por lo tanto el valor del máximo de la densidad al interior del poro es siempre mayor que la densidad del H_2 líquido.

Distribución de tamaño de poros

A partir del conjunto de isothermas de poros individuales se realiza un ajuste por el método de mínimos cuadrados con las isothermas experimentales de metano e hidrógeno a fin de determinar la distribución de tamaño de poros, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. En la figura se muestran también las isothermas experimentales y la isoterma ajustada que resulta de la combinación de las simuladas, observándose un buen ajuste entre

ambas. Se aprecia que en la PSD calculada para H_2 , la mayor contribución corresponde a poros de tamaños cercanos a 8-10 Å (3 σ), mientras que para el CH_4 la mayor contribución de poros están cercanos a 20 Å (5 σ).

Se aprecia además que las distribuciones obtenidas, coinciden para poros de tamaños menores a 10 Å y que el hidrógeno tiene contribuciones de tamaños de poro más estrechos. Esto se puede explicar por el menor tamaño de la molécula, lo cual posibilita el acceso de esta a tamaños de poro más estrechos.

Densidad de la fase adsorbida a partir de datos experimentales

Para el cálculo de la densidad de la fase adsorbida a partir de la isoterma experimental, se utilizó la ecuación:

$$n_{EXC} = n_{ABS} - \rho_{BULK} V_{ADS} \quad (8)$$

en donde la isoterma de adsorción en exceso (n_{EXC}) es la obtenida experimentalmente, la densidad del bulk ρ_{BULK} se calcula a partir del programa REFPROP (REFerence Fluid PROPERTIES) desarrollado por NIST (National Institute of Standards and Technology) que provee tablas y gráficos de las propiedades termodinámicas y de

transporte de una gran variedad de sustancias puras y

mezclas.

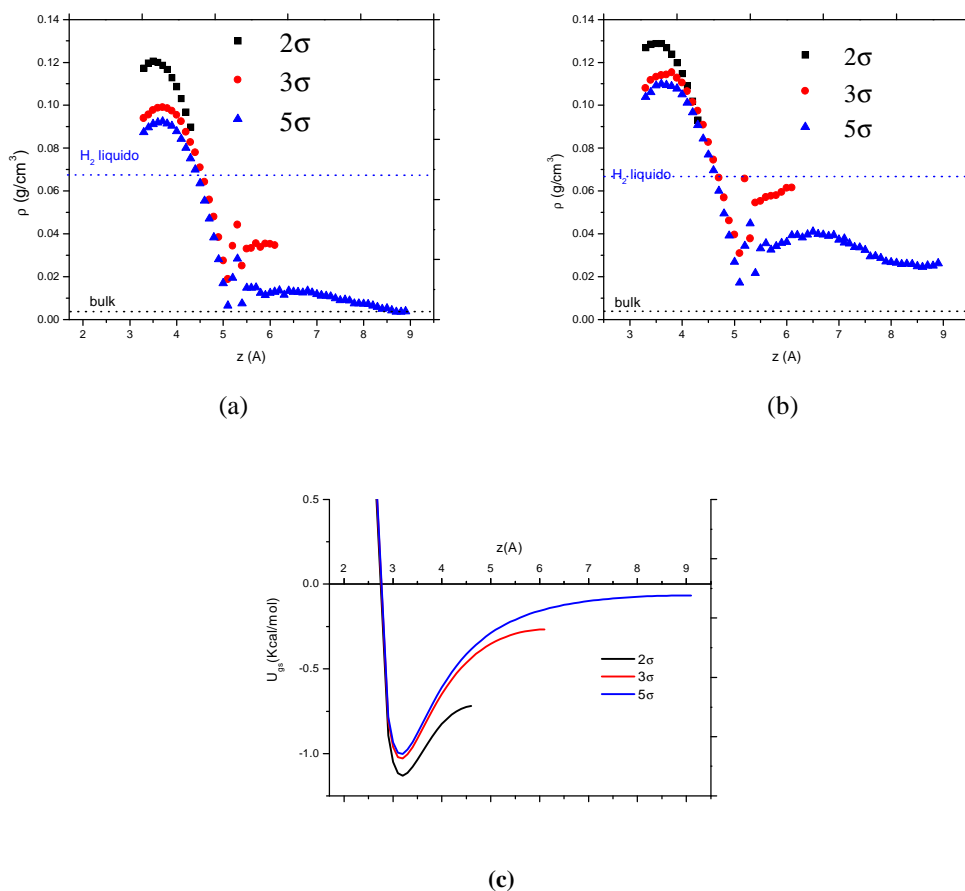


Figura 3: Perfiles de densidad de las moléculas de hidrógeno en el interior de la celda de simulación, a 77K, para diferentes tamaños de poro, a una presión de 10 bar (a) y 30 bar (b). Potencial de interacción gas-sólido para los tamaños de poros estudiados (c).

La isoterma de adsorción absoluta (n_{ABS}), se modela como una isoterma de Tipo I, descrita por la ecuación de Toth:

$$n_{ABS} = n_m \frac{bP}{[1+(bP)^t]^{1/t}} \quad (9)$$

los parámetros n_m , b , t y V_{ADS} se obtienen haciendo un ajuste mediante mínimos cuadrados de la ecuación (8). El valor de los parámetros obtenidos se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores de los parámetros de la ecuación (8)

	B	n_m	t	V_{ADS} (cm^3/g)
CH ₄	0.025	62.1	0.411	0.73
H ₂	4.828	35.2	0.417	0.92

Se observa que el volumen de la fase adsorbida para el caso del metano es menor a la que se obtiene para hidrógeno. Además, como trabajamos con el mismo material es de suponer que la superficie accesible para ambos gases sea la misma, de donde se desprende que el espesor de la fase adsorbida es mayor en el caso de adsorción de hidrógeno que para la adsorción de metano, esto coincide con lo observado en los perfiles de densidad del hidrógeno adsorbido en la celda de simulación (figura 3), donde se aprecia un incremento en la región central del poro. Teniendo en cuenta que el volumen de microporos calculado a partir de datos de adsorción de N₂ a 77 K para el carbón analizado es de 1.27 cm³/g, el volumen de la fase adsorbida del CH₄ y del H₂ es menor al volumen de microporos “total” de la muestra. Esto sugiere que los gases supercríticos no se adsorben siguiendo el mecanismo de llenado de microporos que presentan gases sub-críticos como el N₂.

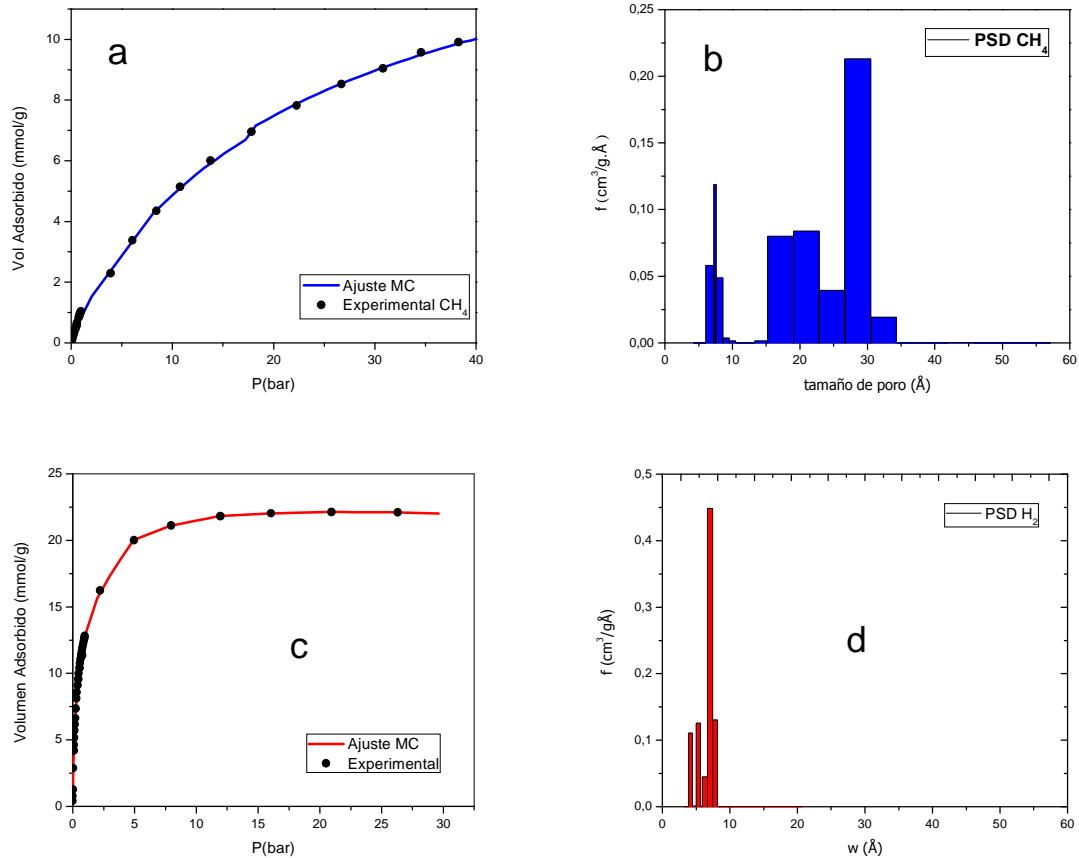


Figura 4: Distribución de tamaños de poro (a) y (c) e isothermas experimentales y su respectivo ajuste (modelo) (b) y (d) para hidrógeno a 77 K y metano a 298 K

Finalmente, la densidad de la fase adsorbida se calcula a partir de:

$$\rho_{ADS} = \frac{n_{ABS}}{V_{ADS}} \quad (10)$$

Los resultados obtenidos para la adsorción de metano e hidrógeno en el carbón comercial se muestran en la Figura 5. La gráfica muestra la variación de la densidad de la fase adsorbida en función de la presión para los dos gases estudiados.

En el caso del metano, se observa que la densidad de la fase adsorbida aumenta con la presión y no se alcanza un valor de saturación a las presiones de trabajo. En el caso del hidrógeno se encuentra que la densidad de la fase adsorbida es mucho menor que la del metano y, a diferencia de ésta se observa que a presiones superiores a 10 bares existe casi una meseta lo que indicaría que se está próximo a alcanzar el valor de saturación para ese gas. Este valor correspondería a la densidad del hidrógeno líquido ($\rho = 0.067 \text{ gr/cm}^3$).

Los valores obtenidos a partir de las isothermas experimentales son similares a los valores encontrados en la curva de densidad a partir de la simulación molecular (Figuras 2 y 3).

En ambos casos la densidad de la fase adsorbida se encuentra por encima de la densidad del gas en el bulk a esa presión y temperatura, esto es una consecuencia del potencial gas-sólido y da lugar a un fuerte empaquetamiento del adsorbato en las proximidades de la pared del poro.

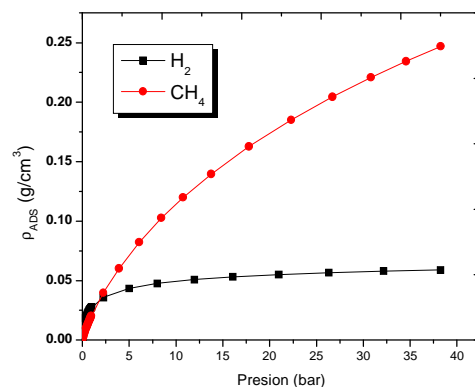


Figura 5: Densidad de la fase adsorbida a partir de datos experimentales y ecuación de Toth

Conclusiones

Se utilizaron datos de simulación de MCGC del proceso de adsorción de gases en poros tipo placas

paralelas, para calcular la densidad de la fase adsorbida. Los resultados muestran que las moléculas de metano tienden a concentrarse en la cercanía de la pared del poro, mientras que el hidrógeno presenta también una densidad apreciable de moléculas en la zona central del poro. La densidad de la fase adsorbida calculada con los datos experimentales utilizando la ecuación de Toth (para modelar la isoterma de adsorción absoluta) muestra que la densidad del metano aumenta con la presión, mientras que en el caso del hidrógeno, se mantiene casi constante a partir de 5 bares. Los valores de densidad de la fase adsorbida obtenidos a partir de las isotermas experimentales, son similares a los valores encontrados a partir de los datos de simulación, indicando la validez del método propuesto para calcular la densidad del gas adsorbido.

Referencias

- 1-Rouquerol F., Rouquerol J., y Sing K.S.W., Academic Press (1999).
- 2-Gregg S.J. y Sing K.S.W., Academic Press (1982)
- 3-Menon V.C., y Komarneni S. J. *Porous Mat.*, 5, 43-58 (1998).
- 4-Lozano-Castelló D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amorós D. y Linares-Solano A. *Fuel*, 81, 1777-1803 (2002).
- 5-MacDonald J.A.F. y Quinn D.F. *Fuel*, 77, 61-64 (1998).
- 6-Lee J.W., Kang H.C., Shim W.G., Kim C. y Moon H. J. *Chem. Eng. Data*, 51, 963-967 (2006).
- 7-Yeon S.H., Osswald S., Gogotsi Y., Singer J.P., Simmons J.M., Fischer J.E., Lillo-Ródenas M.A. y Linares-Solano A. *J. Power Sources*, 191, 560-567 (2009).
- 8-Lee J.W., Balathanigaimani M.S., Kang H.C., Shim W.G., Kim C. y Moon H. J. *Chem. Eng. Data*, 52, 66-70 (2007).
- 9-Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amorós D. y Linares-Solano A. *Carbon*, 35, 291-297 (1997).
- 10-Bilóé S., Goetz V. y Mauran S. *Carbon*, 39, 1653-1662 (2001).
- 11-Parkyns N.D. y Quinn D.F. in: Patrick J.W., Ed., Edward Arnold, London (1995).
- 12-Bilóé S., Goetz V. y Guillot A. *Carbon*, 40, 1295-1308 (2002).
- 13-Rodríguez-Reinoso F., Nakagawa Y., Silvestre-Albero J., Suarez-Galán J.M. y Molina-Sabio M. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 115, 603-608 (2008).
- 14-Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. y Quinn D.F. *Carbon*, 40, 989-1002 (2002).
- 15-Bénard P. y Chahine R., *Langmuir* 17, 1950-1955 (2001).
- 16-Thomas K. M. *Catal. Today*, 120, 389-398 (2007).
- 17-Ströbel R., Jörissen L., Schliermann T., Trapp V., Schütz W., Bohmhammel K., Wolf G. y Garcke J. *J. Power Sources*, 84, 221-224 (1999).
- 18-Jordá-Beneyto M., Suárez-García F., Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D. y Linares-Solano A. *Carbon*, 45, 293-303 (2007).
- 19-Rzepka M., Lamp P. y de la Casa-Lillo M. A., *J. Phys. Chem. B*, 102, 10894-10898 (1998).
- 20-Menon P.G. *Chem. Rev.*, 68, 277-294 (1968).
- 21-Malbrunot P., Vidal D., Vermese J., Chahine R. y Bose T.K. *Langmuir*, 13, 539-544 (1997).
- 22-Do D.D. y Do H.D. *J. Colloid Interface Sci.*, 316, 317-330 (2007)
- 23-Neimark A.V. y Ravikovitch P.I. *Langmuir*, 13, 5148-5160 (1997).
- 24-Do D.D. y Do H.D. *Carbon*, 41, 1771-1791 (2003).
- 25-Sircar S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3670-3682 (1999).
- 26-Nicholson D. y Parsonage N.G., Academic Press, London (1982)
- 27-Steele W.A., Pergamon, Oxford (1974).
- 28-Dapeng C. y Jianzhong W. *Carbon*, 43, 1364-1370 (2005).
- 29-Vishnyakov A. y Neimark A.V. *Langmuir*, 19, 3240-3247 (2003).
- 30-Heuchel M., Davies G.M., Buss E. y Seaton N.A. *Langmuir*, 15, 8695-8705 (1999).
- 31-Cracknell R.F., Nicholson D. y Quirke N. *Molecular Physics*, 80, 885-897 (1993).
- 32-Valladares D.L., Rodríguez-Reinoso F. y Zgrablich G., *Carbon*, 36, 1491-1499 (1998).
- 33-Peng D.Y. y Robinson D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64 (1976).
- 34-Setzman U. y Wagner W. *J. Phys. Chem.*, 20, 1061-1151 (1991).
- 35-Span R. y Wagner W. *J. Phys. Chem.*, 25, 1509-1596 (1996).
- 36-Sandler S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3rd Ed. Wiley. New York (1989).
- 37-Wilson J.D. *J. Mater. Sci.*, 27, 3911-3924 (1992).
- 38-Szombathely M.V., Brauer P. y Jaroniec M., *J. Comput. Chem.*, 13, 17-32 (1992).
- 39-Merz, P.H., *J. Comput. Phys.*, 38, 64-85 (1980).
- 40-Whaba G., *SIAM J. Numerical Anal.*, 14, 651-667 (1977).
- 41-Davies G.M., Seaton N.A. y Vassiliadis, V.S., *Langmuir*, 15, 8235-8245 (1999).
- 42-Davies G.M. y Seaton N.A., *Carbon*, 36, 1473-1490 (1998).