



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



PREDICCIÓN TERMODINÁMICA DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN MATERIALES CARBONOSOS MICROPOROSOS

Por:

Felipe Guajardo Gutiérrez

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesores Guía:

Dra. Ximena García

Dr. Andrés Mejía

Comisión Evaluadora:

Dr. José Matías Garrido

Marzo 2023

Concepción, Chile

© 2023, Felipe Guajardo Gutiérrez

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanas, quienes con su amor, apoyo y comprensión me han acompañado y ayudado a lo largo de los años a superar los desafíos que surgieron en el camino. Gracias por entregarme los valores necesarios para alcanzar mis metas.

A mi polola Catalina, su enorme cariño, orientación y apoyo han sido cruciales en cada etapa de este proceso. Le agradezco por estar a mi lado, escucharme y brindar su opinión en los momentos en que más lo necesitaba.

También me gustaría agradecer a mis profesores guía, la profesora Ximena García y el profesor Andrés Mejía, por su orientación y paciencia a lo largo de todo el proceso de investigación.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos por su compañía y motivación en este largo camino. Las enriquecedoras discusiones y debates que hemos tenido, han abierto mi mente y han enriquecido mi aprendizaje.

Resumen

El hidrógeno es una fuente de energía eficiente y con bajas emisiones que puede contribuir a combatir el cambio climático. Sin embargo, su uso se ve obstaculizado por desafíos de almacenamiento y transporte. La adsorción en materiales porosos, como el carbón activado, es una forma favorable de almacenar hidrógeno debido a su rápida cinética de adsorción-desorción, estabilidad química y bajo costo.

El objetivo general de este trabajo es predecir la adsorción de hidrógeno en sólidos carbonosos microporosos utilizando un enfoque basado en la termodinámica aplicado a fluidos puros y mezclas binarias.

La simulación molecular es un enfoque común para estudiar la adsorción de gases en sólidos, basado en la mecánica estadística, ha tenido éxito en el estudio de la adsorción de hidrógeno, pero requiere una gran capacidad de cómputo. Una alternativa más eficiente es la teoría del funcional de la densidad clásica (cDFT), también con raíces en la mecánica estadística, generalmente ofrece resultados similares.

En este trabajo se utilizó cDFT con la ecuación de estado PC-SAFT integrada por ser un modelo versátil, con excelentes capacidades predictivas para sistemas de componentes puros y mezclas, que además requiere una capacidad de cálculo menor.

Para modelar correctamente los fluidos reales, se realizó un ajuste de los parámetros de SAFT mediante un enfoque de mínimos cuadrados. Se utilizó el código abierto `FeOs` para determinar las isothermas de adsorción y los resultados se compararon con datos experimentales. Los resultados fueron documentados en Jupyter Notebook y publicados en GitHub para su fácil acceso y revisión.

Los poros se modelaron utilizando una geometría de hendidura mediante el potencial de Steele para la interacción fluido-sólido. El modelo predice correctamente el perfil de densidad y las isothermas de adsorción de hidrógeno, y tiene una excelente concordancia con los resultados experimentales y el método GCMC. Las desviaciones encontradas pueden deberse a los efectos cuánticos, no incluidos en el modelo, y a considerar un tamaño medio de poros constante. El modelo también es capaz de modelar con precisión la adsorción de nitrógeno,

metano y dióxido de carbono puros.

Una vez demostrada la capacidad del modelo para modelar la adsorción de los compuestos puros, se modeló la adsorción de las mezclas H₂-N₂, H₂-CH₄ y H₂-CO₂ ajustando las interacciones entre los compuestos de la mezcla mediante coeficientes binarios k_{ij} , obteniendo excelente congruencia con resultados experimentales a diferentes temperaturas. Se evaluaron los perfiles de densidad de las mezclas a diferentes presiones y se observó que el poro carbonoso muestra mayor afinidad por los compuestos secundarios. Sin embargo, los resultados de las isothermas de adsorción de mezclas binarias no pudieron ser validados debido a la falta de información en la literatura sobre la adsorción de las mezclas seleccionadas.

Las isothermas obtenidas mostraron una reducción de la selectividad de los compuestos secundarios con el aumento de la temperatura. Esta tendencia podría atribuirse en parte al impacto de la temperatura en los calores isostéricos de los compuestos secundarios. Para obtener una comprensión más profunda de este fenómeno se recomienda realizar un estudio adicional.

Los resultados obtenidos mediante el modelo utilizado mostraron una satisfactoria concordancia con los datos experimentales, sin embargo, para lograr una mayor precisión en los ajustes, se sugiere considerar una distribución de tamaño de poro representativa al sólido real. De igual forma, la geometría de los poros se puede modificar para incluir poros cilíndricos o 3D. Además, se recomienda la implementación de correcciones cuánticas mediante la ecuación de estado SAFT-VRq-Mie, a fin de mejorar la precisión del modelo a temperaturas criogénicas. Los resultados y métodos empleados en este estudio pueden proporcionar una base sólida para futuros trabajos enfocados en el diseño y optimización de sistemas para la separación y almacenamiento de gases.

Palabras clave – Adsorción, Hidrógeno, Teoría del funcional de la densidad clásica.

Abstract

Hydrogen is an efficient, low-emission energy source that can help combat climate change. However, its use is hampered by storage and transportation challenges. Adsorption on porous materials, such as activated carbon, is a favorable way to store hydrogen due to its fast adsorption-desorption kinetics, chemical stability, and low cost.

The main objective of this work is to predict the adsorption of hydrogen in microporous carbonaceous solids using an approach based on thermodynamics applied to pure fluids and binary mixtures.

Molecular simulation is a common approach to study the adsorption of gases on solids, based on statistical mechanics, it has been successful in the study of hydrogen adsorption, but it requires high computational power. A more efficient alternative is classical density functional theory (cDFT), also with roots in statistical mechanics, it generally gives similar results.

In this work, cDFT was used with the integrated PC-SAFT equation of state as it is a versatile model, with excellent predictive capabilities for systems of pure components and mixtures, which also requires less computing power.

To correctly model the real fluids, an adjustment of the SAFT parameters was performed using a least squares approach. The open source code `FeOs` was used to determine the adsorption isotherms and the results were compared with experimental data. The results were documented in Jupyter Notebook and published on GitHub for easy access and review.

The pores were modeled using a slit geometry using the Steele potential for fluid-solid interaction. The model correctly predicts the density profile and the hydrogen adsorption isotherms, and has excellent agreement with the experimental results and the GCMC method. The deviations found may be due to quantum effects, not included in the model, and considering a constant mean pore size. The model is also capable of accurately modeling the adsorption of pure nitrogen, methane and carbon dioxide.

Once the capacity of the model to calculate the adsorption of the pure compounds was demonstrated, the adsorption of the H₂-N₂, H₂-CH₄ and H₂-CO₂ mixtures

was modeled adjusting the interactions between the compounds of the mixture by means of binary coefficients k_{ij} , obtaining excellent congruence with experimental results at different temperatures. The density profiles of the mixtures at different pressures were evaluated and it was observed that the carbonaceous pore shows greater affinity for the secondary compounds. However, the results of the adsorption isotherms of binary mixtures could not be validated due to the lack of information in the literature on the adsorption of the selected mixtures.

The isotherms obtained showed a reduction in the selectivity of secondary compounds with increasing temperature. This trend could be partly attributed to the impact of temperature on the isosteric heats of secondary compounds. To gain a deeper understanding of this phenomenon, further study is recommended.

The results obtained through the model used showed a satisfactory agreement with the experimental data, however, to achieve greater precision in the adjustments, it is suggested to consider a pore size distribution representative of the real solid. Similarly, the pore geometry can be modified to include cylindrical or 3D pores. In addition, the implementation of quantum corrections through the SAFT-VRq-Mie equation of state is recommended, in order to improve the accuracy of the model at cryogenic temperatures. The results and methods used in this study can provide a solid foundation for future work focused on the design and optimization of systems for the separation and storage of gases.

Keywords – Adsorption, Hydrogen, Classical density functional theory.

Índice general

AGRADECIMIENTOS	I
Resumen	II
Abstract	IV
1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Marco Teórico	5
3.1. Mecánica estadística	7
3.2. Teoría del funcional de la densidad	11
3.3. PC-SAFT	15
4. Metodología	20
5. Resultados y Discusión	22
5.1. Fluidos homogéneos puros	22
5.2. Adsorción de fluidos puros	26
5.3. Adsorción de mezclas binarias	41
6. Conclusión	53
Referencias	55
Anexo	64
Código ajuste de parámetros PC-SAFT	64
Código adsorción de fluidos puros	66
Código adsorción de mezclas binarias	68

Índice de figuras

3.3.1.Representación esquemática de las interacciones intermoleculares modeladas con la ecuación de estado PC-SAFT. Extraído de Eller <i>et al.</i> [50]	15
4.0.1.Esquema representativo del cálculo de los perfiles de densidades para sistemas confinados.	21
5.1.1.Densidad del hidrógeno en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.	23
5.1.2.Densidad del nitrógeno en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.	24
5.1.3.Densidad del metano en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.	25
5.1.4.Densidad del dióxido de carbono en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.	25
5.2.1.Esquemas de (a) un poro de grafeno tipo hendidura y (b) un perfil de densidad en superficie de grafeno [69].	27

5.2.2. Perfil de densidades del hidrógeno a 77 K en un poro de 20 Å a diferentes presiones. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	27
5.2.3. Perfil de densidades del hidrógeno a 77 K en un poro de 80 Å a diferentes presiones. Cuadrados representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	28
5.2.4. Perfiles de densidades del hidrógeno a 300 K y 10 MPa en poros de 14 Å y 20 Å. Círculos representan datos determinados por Rzepka <i>et al.</i> [70]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	29
5.2.5. Perfiles de densidades del hidrógeno a 77 K y 8 MPa en diferentes poros.	30
5.2.6. Isotermas de adsorción del hidrógeno en un poro de 20 Å a diferentes temperaturas.	30
5.2.7. Comparación de isotermas de adsorción para hidrógeno a diferentes temperaturas. Círculos representan datos determinados por Levesque <i>et al.</i> [76]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	31
5.2.8. Comparación de isotermas de adsorción para hidrógeno en diferentes tamaños de poros. Símbolos representan datos determinados por Wang y Johnson [77]. Línea representa resultados obtenidos mediante cDFT.	32
5.2.9. Comparación de isotermas de adsorción para H ₂ experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales de Khozina <i>et al.</i> (FAC-3) [3]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT a diferentes ϵ_{ss}	33
5.2.10. Comparación de isotermas de adsorción para H ₂ experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales de Khozina <i>et al.</i> (ACS) [3]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT a diferentes ϵ_{ss}	33
5.2.11. Comparación de isotermas de adsorción para H ₂ experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales de Bhatia <i>et al.</i> [32]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT	34
5.2.12. Comparación de isotermas de adsorción para H ₂ experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales del sólido “ AC-009 ”. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT	35

5.2.13	Comparación de isothermas de adsorción para H_2 experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales del sólido “AC-774”. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT	35
5.2.14	Comparación de perfiles de densidades del metano a 303.15 K y 40 MPa mediante GCMC y cDFT en diferentes tamaños de poros. Símbolos representan datos obtenidos mediante GCMC por Ghasemzadeh <i>et al.</i> [69]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	36
5.2.15	Comparación de isothermas de adsorción en exceso experimentales y simuladas mediante cDFT para CH_4 . Símbolos representan datos experimentales de Liang <i>et al.</i> [65]. Líneas sólidas representan resultados obtenidos mediante cDFT.	37
5.2.16	Comparación de perfiles de densidades del dióxido de carbono a 298.15 K y 10 MPa mediante GCMC y cDFT en un poro de 30 Å. Triángulos representan datos obtenidos mediante GCMC por Chapman <i>et al.</i> [35]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	38
5.2.17	Comparación de isothermas de adsorción en exceso experimentales y simuladas mediante cDFT para CO_2 . Símbolos representan datos experimentales de Dreisbach <i>et al.</i> y Gasem <i>et al.</i> [82, 81]. Líneas sólidas representan isothermas en exceso. Líneas punteadas representan isothermas de adsorción total.	39
5.2.18	Comparación de perfiles de densidades del nitrógeno a 77 K y 1 atm mediante GCMC y cDFT en un poro de 18 Å. Círculos representan datos obtenidos mediante GCMC por Yu <i>et al.</i> [83] Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	40
5.2.19	Comparación de isothermas de adsorción en exceso experimentales y simuladas mediante cDFT para N_2 . Símbolos representan datos experimentales de Liang <i>et al.</i> y Gasem <i>et al.</i> [65, 81]. Líneas sólidas representan isothermas en exceso. Líneas punteadas representan isothermas de adsorción total.	41
5.3.1.	Diagrama isotérmico de equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria H_2-CH_4 a diferentes temperaturas. Círculos representan datos experimentales de Kobayashi <i>et al.</i> [84]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	42
5.3.2.	Perfiles de densidad de la mezcla H_2-CH_4 en un poro de 15 Å a 330 K y a diferentes presiones.	43
5.3.3.	Isothermas de adsorción de la mezcla H_2-CH_4 en un poro de 15 Å a diferentes temperaturas.	44

5.3.4. Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de metano en sólidos carbonosos [91].	45
5.3.5. Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de hidrógeno en sólidos carbonosos [93].	45
5.3.6. Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria H ₂ -N ₂ a diferentes temperaturas. Círculos representan datos experimentales de Streett y Calado [94]. Línea representa resultados obtenidos mediante cDFT.	46
5.3.7. Perfiles de densidad de la mezcla H ₂ -N ₂ en un poro de 15 Å a 210 K y a diferentes presiones.	47
5.3.8. Isotermas de adsorción de la mezcla H ₂ -N ₂ en un poro de 15 Å a diferentes temperaturas.	48
5.3.9. Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de nitrógeno en sólidos carbonosos [98].	48
5.3.10. Diagrama isotérmico de equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria H ₂ -CO ₂ a diferentes temperaturas. Círculos representan datos experimentales de Alanazi <i>et al.</i> y Foster <i>et al.</i> [56, 100]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.	49
5.3.11. Perfiles de densidad de la mezcla H ₂ -CO ₂ en un poro de 15 Å a 400 K y a diferentes presiones.	50
5.3.12. Isotermas de adsorción de la mezcla H ₂ -CO ₂ en un poro de 15 Å a diferentes temperaturas.	50
5.3.13. Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de dióxido de carbono en sólidos carbonosos [103].	51

Capítulo 1

Introducción

Para alcanzar los objetivos establecidos por el Acuerdo de París y combatir el cambio climático es necesario que para 2050 las emisiones globales netas de carbono lleguen a cero [1]. Esto sólo puede lograrse disminuyendo las emisiones de combustibles fósiles y acelerando una migración hacia fuentes de energía con bajas emisiones de carbono. El hidrógeno puede desempeñar un papel crucial en esta transición sirviendo como sustituto del gas natural, tanto en entornos domésticos como industriales, reemplazando el carbón y el gas natural en la generación de energía, y descarbonizando el transporte al reemplazar el petróleo y la gasolina. Además, el hidrógeno puede ayudar a ampliar el uso de energías renovables actuando como carrier de energía al ser capaz de equilibrar la oferta y demanda energética [2].

Como combustible, el hidrógeno se caracteriza por evitar emisiones de gases de efecto invernadero y por tener una alta eficiencia energética másica, lo que lo convierte en una alternativa atractiva a los combustibles fósiles [3]. Se puede utilizar para una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, en las industrias de energía y manufactura, así como, en el transporte y mantenimiento de viviendas y servicios públicos. Para 2050, la participación del hidrógeno en el balance energético mundial podría alcanzar entre el 7 y el 24% [3].

Sin embargo, la amplia utilización del hidrógeno es un desafío debido a su baja densidad en estado gaseoso a presión atmosférica y su baja temperatura de licuefacción [3]. La adopción exitosa del hidrógeno como fuente de energía respetuosa con el medio ambiente requiere solucionar de manera efectiva los

desafíos del almacenamiento y transporte. Así mismo, su alto riesgo de explosión implica el desarrollo de instalaciones seguras y eficientes.

El almacenamiento de hidrógeno se puede clasificar en dos grupos [4]. El primer grupo consiste en métodos de almacenamiento de alta densidad basados en la compresión a altas presiones o la licuefacción a temperaturas criogénicas. Estos métodos almacenan hidrógeno en un estado molecular con bajas interacciones con el medio de almacenamiento. El almacenamiento a alta presión (300-700 bar) requiere aceros especiales y materiales compuestos para garantizar la resistencia de los estanques de gas. En el caso criogénico, el almacenamiento de hidrógeno a 20,38 K en forma líquida proporciona una alta densidad con capacidades volumétricas de $\sim 700 \text{ m}^3 \text{ (NTP)}/\text{m}^3$ [3]. Esto significa que por cada metro cúbico de volumen del sistema de almacenamiento, hay 700 metros cúbicos de hidrógeno a temperatura y presión normales (NTP), sin embargo, el proceso de licuefacción consume más del 30% de la energía total del contenido. Este método es adecuado para el transporte de gas en grandes cantidades, pero requiere un sistema abierto para el drenaje del hidrógeno evaporado, lo que presenta riesgos adicionales de seguridad contra incendios y explosiones y da como resultado pérdidas de gas durante el almacenamiento [3].

El segundo grupo de métodos de almacenamiento de hidrógeno abarca aquellos que utilizan procesos fisicoquímicos. Dentro de los métodos con interacciones químicas se encuentran, el almacenamiento con hidruros metálicos [5], hidruros orgánicos o químicos [6], amoníaco [7], aleaciones a base de magnesio y níquel [8] y silicio [9]. Estos métodos tienen la desventaja de que se requieren altas energías para la recuperación de hidrógeno, susceptibilidad a las impurezas y grandes masas de materiales sorbentes necesarias [3].

El otro método fisicoquímico utilizado en el almacenamiento de hidrógeno es la adsorción en materiales porosos, denominado fisisorción. En comparación con otros métodos, los materiales porosos tienen varias ventajas para el almacenamiento de hidrógeno, incluido un alto almacenamiento a bajas temperaturas y presiones razonables, no se requiere energía para liberar hidrógeno y una rápida cinética de adsorción-desorción [10]. Uno de estos materiales porosos es el carbón activado, que ofrece buena estabilidad química, reversibilidad, resistencia al calor, fácil disponibilidad y bajo costo [11]. Aunque la adsorción de hidrógeno en carbones activados a temperatura ambiente es baja debido a la baja polarizabilidad y el

momento cuadrupolar de las moléculas de hidrógeno, la crioadsorción es una forma favorable de almacenar hidrógeno que combina la adsorción rápida y reversible de hidrógeno en carbones activados, con la adsorción en cantidades considerables a bajas temperaturas [10].

El riesgo de explosión asociado con los sistemas de almacenamiento de hidrógeno se reduce en gran medida debido al alto nivel de dispersión de gas proporcionado por la estructura microporosa de los sólidos carbonosos. Esto se debe a que, en promedio, cada microporo contiene de una a varias docenas de moléculas de hidrógeno, lo que dificulta su difusión explosiva [3].

Para explorar y comprender mejor el mecanismo de fisisorción del hidrógeno en carbones activados, se deben estudiar e interpretar sus isothermas de adsorción. Debido a esto, en el campo de la adsorción se han desarrollado varios enfoques teóricos para modelar la adsorción, como los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Tóth [12, 13]. Si bien estos modelos dan buenos resultados, al ser en su mayoría de naturaleza empírica, sus parámetros de ajuste son principalmente matemáticos, y muchas veces carecen de una interpretación física directa [14].

Es por esto que un modelo teórico basado en una fuerte base física y que utilice parámetros con sentido físico, puede ayudar significativamente a comprender los mecanismos de adsorción. En este sentido, las simulaciones computacionales se han convertido en una herramienta indispensable en el estudio del almacenamiento de gases y su comportamiento en diferentes materiales.

El uso de simulaciones permite investigar los complejos mecanismos de adsorción del hidrógeno en varios materiales, incluidos los materiales porosos. Sin embargo, su aplicación es difícil y requiere un alto costo computacional.

Una alternativa es la teoría del funcional de la densidad clásica (cDFT), que permite obtener información sobre las propiedades físicas y químicas de estos sistemas, en un nivel de precisión similar a las simulaciones moleculares. La información obtenida mediante esta teoría se puede utilizar para orientar el diseño y desarrollo de sistemas eficientes para el almacenamiento de hidrógeno. En este trabajo, se empleará la teoría del funcional de la densidad clásica para predecir la adsorción del hidrógeno y sus mezclas binarias.

Capítulo 2

Objetivos

Objetivo general

Predecir la adsorción de hidrógeno en sólidos carbonosos microporosos mediante un enfoque basado en la termodinámica, aplicándolo a fluidos puros y mezclas binarias.

Objetivos específicos

- Analizar los principales estudios publicados, relacionados con el cálculo del fenómeno de adsorción.
- Seleccionar un enfoque y aplicarlo para la adsorción de hidrógeno puro y para mezclas binarias con metano, dióxido de carbono y nitrógeno en sólidos carbonosos microporosos.
- Comparar los resultados obtenidos con datos experimentales a diferentes condiciones.
- Determinar las restricciones y condiciones que favorezcan la eficiencia de almacenamiento.

Capítulo 3

Marco Teórico

Un enfoque para estudiar la adsorción de gases en sólidos es la simulación molecular, ésta se basa en la mecánica estadística y ha dado buenos resultados para diferentes tamaños de poros [15, 16]. Se ha utilizado ampliamente para simular fluidos reales [17, 18, 19] y fluidos tipo Lennard-Jones [20, 21] tanto en superficies cristalinas de complejos organometálicos (MOFs) [19], como en superficies carbonosas [18, 15, 17]. Mediante el uso de simulación molecular se han obtenido muy buenos resultados en el estudio de la adsorción de hidrógeno [22, 23].

Sin embargo, dado que estos modelos requieren de una gran capacidad de cómputo, una alternativa más eficiente a la simulación molecular es la teoría del funcional de la densidad clásica (cDFT) [24], también basada en la mecánica estadística.

Para la adsorción de sistemas de uno o varios componentes, las isothermas de adsorción predichas mediante simulación molecular con el método Monte Carlo en el conjunto gran canónico (GCMC) y las predichas mediante cDFT generalmente concuerdan entre sí [25], debido a esto es común ver estudios donde se utilicen ambos métodos [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Diferentes investigaciones han seguido este enfoque para estudiar la adsorción de hidrógeno en MOFs y poros tipo hendidura [33], particularmente en el trabajo de Wu *et al.* se ha utilizado cDFT para estudiar 1200 MOFs diferentes [27].

El enfoque de cDFT ha surgido mucho en los últimos años al expandir su aplicación e incluir el uso de modelos SAFT¹ que pueden ajustar de mejor forma los adsorbatos

¹SAFT – Statistical Associating Fluid Theory [34].

[29]. De igual forma, se han agregado nuevos funcionales que modelan de mejor forma las interacciones entre partículas [25].

Debido a lo anterior, en este trabajo se ha decidido utilizar cDFT puesto que es un enfoque versátil para modelar fluidos no homogéneos con la misma precisión que la simulación molecular, como por ejemplo con el método GCMC [35], y que requiere una capacidad de cómputo menor [24, 25].

Para el estudio de adsorción de gases en sólidos carbonosos mediante cDFT, dos artículos en particular se destacan como contribuciones significativas. Los trabajos de Gross y Sauer [36], y Tavares *et al.* [37], que utilizan PC-SAFT para modelar las interacciones entre partículas, han modelado adsorciones de gases reales con resultados muy similares a los experimentales y proporcionan información importante al campo.

En particular Gross y Sauer demostraron las excelentes capacidades predictivas del modelo cDFT para sistemas de componentes puros y mezclas, incluso describiendo con precisión condensaciones capilares que dan lugar a discontinuidades en las isothermas de adsorción. Los resultados fueron comparados con GCMC y la teoría de la solución adsorbida ideal (IAST) para poros cilíndricos y de hendidura.

Tavares *et al.* demostraron en su trabajo la utilidad del método cDFT para predecir la adsorción de metano en condiciones sub y supercríticas, encontrando isothermas de adsorción termodinámicamente consistentes. De igual forma, utilizaron cDFT para determinar la distribución de tamaños de poros de una muestra real de carbón activado y a partir de ésta obtener isothermas que considerasen los diversos poros donde se adsorben los gases.

Finalmente, es relevante mencionar el trabajo de Jagiello *et al.* [38] donde se aplicó el método cDFT para modelar la adsorción de hidrógeno en sólidos porosos. En este trabajo se utilizó una versión de cDFT modificada para ajustar los efectos cuánticos del hidrógeno. Al comparar con el método GCMC y con resultados experimentales se obtuvieron muy buenos ajustes.

Para comprender la formulación básica de la teoría del funcional de la densidad clásica se debe revisar su base en la mecánica estadística.

3.1. Mecánica estadística

El estudio de la termodinámica nos permite comprender las propiedades macroscópicas de un sistema, muchas de las cuáles pueden medirse en experimentos. La mecánica estadística, un campo de la física estrechamente relacionado con la termodinámica, ofrece un medio por el cual las propiedades termodinámicas macroscópicas de un sistema pueden expresarse mediante promedios de configuraciones microscópicas de partículas.

Consideremos un sistema con N partículas indistinguibles de masa m en un volumen V . En un momento dado, este sistema se puede caracterizar por sus coordenadas espaciales $\mathbf{r}^N \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ y por sus coordenadas de momentum $\mathbf{p}^N \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$. Estas coordenadas forman un *punto físico* que existe dentro de un *espacio físico* de $6N$ dimensiones [39, 40]. Teniendo en cuenta que las partículas interactúan entre sí, podemos representar la energía total del sistema como la suma de la energía cinética y potencial. A esta energía total se le denomina hamiltoniano del sistema.

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + \Phi_N(\mathbf{r}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) \quad (3.1.1)$$

Donde K_N , representa la energía cinética, Φ_N , representa la energía potencial asociada con las interacciones entre partículas, y V_N , representa la energía potencial causada por un potencial externo.

$$K_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (3.1.2)$$

$$\Phi_N = \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.1.3)$$

$$V_N = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (3.1.4)$$

Si la energía potencial externa toma el valor $V_N = 0$ entonces el fluido será uniforme y homogéneo. Sin embargo, si esta invariancia de traslación se rompe, el fluido se denominará inhomogéneo. Esta energía potencial externa puede ser causada, por ejemplo, por una interfase o superficie [39].

Dentro de la mecánica estadística, un conjunto o ensamble se define como una

colección imaginaria de un gran número de sistemas en diferentes estados cuánticos con atributos macroscópicos comunes. El conjunto se distingue por cuáles variables termodinámicas se mantienen constantes [41].

El conjunto macrocanónico (GC) es útil para el estudio de las transiciones de fase, puesto que especifica que el potencial químico, μ , el volumen, V y la temperatura, T , permanecen constantes. De esta forma el conjunto GC permite simular sistemas que intercambien partículas y calor con un sumidero, como el caso del fenómeno de adsorción.

Dentro del ensamble macrocanónico, se puede describir una densidad de probabilidad de equilibrio de la siguiente forma, utilizando el hamiltoniano descrito en (3.1.1) [42].

$$f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \equiv \frac{\exp(-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N))}{\Xi} \quad (3.1.5)$$

Esta densidad de probabilidad de equilibrio describe la probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado particular de equilibrio. Es importante notar que esta densidad de probabilidad está normalizada mediante la función de partición Ξ del conjunto macrocanónico. Utilizando el mismo hamiltoniano anterior se puede determinar la función de partición del conjunto macrocanónico [43].

$$\Xi \equiv Tr_{cl} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N)) \quad (3.1.6)$$

Con $\beta = 1/k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y μ es el potencial químico. Por otra parte, la traza clásica Tr_{cl} se ha utilizado como una forma concisa de expresar las integrales sobre todos los momentos y todas las posiciones de las partículas, sumadas sobre todas las posibles partículas $N = 0, \dots, \infty$ [43].

$$Tr_{cl} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \quad (3.1.7)$$

Donde h es la constante de Planck. La definición de densidad de probabilidad es tal que la traza clásica sobre la distribución de probabilidad es igual a uno.

$$Tr_{cl} f_o = 1 \quad (3.1.8)$$

En teoría, toda la información sobre el sistema en equilibrio térmico está contenida en Ξ . Si fuera posible encontrar un cálculo exacto para Ξ , se podrían conocer todos los aspectos del sistema [43]. Lamentablemente, en general no es posible calcular Ξ de manera sencilla, y es particularmente difícil para el caso de potenciales externos arbitrarios [39, 40]. Como se verá en las siguientes secciones, resulta más sencillo hacer aproximaciones dentro del ámbito de la teoría del funcional de la densidad que calcular directamente la función de partición del conjunto macrocanónico.

Las propiedades termodinámicas de un sistema físico se pueden escribir como promedios de funciones que dependen de la posición y el momento de las partículas constituyentes. Estas propiedades, conocidas como propiedades "mecánicas", incluyen la energía interna y la presión. Por el contrario, las propiedades como la entropía, denominadas "térmicas", no pueden expresarse de esta forma [40]. Cuando un sistema está en estado de equilibrio térmico, estos promedios son constantes en el tiempo [40].

La dinámica de todo el sistema está representada por el movimiento de una nube de *puntos físicos* en el *espacio físico*, que se distribuyen según la densidad de probabilidad [40]. En equilibrio, esta nube se denota $f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, como se indicó anteriormente. Un promedio de un conjunto en equilibrio se puede definir como el valor esperado de una propiedad \mathcal{O} (u observable) dentro del ensamble [39].

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \text{Tr}_{cl} f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \mathcal{O}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (3.1.9)$$

A continuación, se define un observable de interés en el estudio de fluidos, denominado *densidad de partícula única* que, para fluidos no homogéneos, varía espacialmente. Para esto, definimos primero el operador de la *densidad de partícula única*, o función de distribución de partículas, como una suma de funciones δ [40].

$$\hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.1.10)$$

Esta función calcula la concentración de partículas en una posición específica en el espacio, representada por la variable \mathbf{r} . Es fácil ver que cuando se integra la variable $\hat{\rho}^{(1)}$ en todo el espacio, se obtiene el número total de partículas, representado por

la variable N [44].

$$\int \hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = N \quad (3.1.11)$$

Si sustituimos la expresión (3.1.10) en la ecuación (3.1.9) obtenemos la *densidad de partícula única* [39].

$$\langle \hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = Tr_{cl} f_o \hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.1.12)$$

Esto describe la densidad promedio medida en \mathbf{r} , es más ampliamente conocida como perfil de densidad [40]. Usualmente $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ se escribe de forma más sencilla como $\rho(\mathbf{r})$, eliminando el superíndice. En el caso de un fluido homogéneo, donde el potencial externo, V_N es igual a cero, la dependencia espacial de la densidad, $\rho(\mathbf{r})$, se vuelve constante y es igual a la densidad en el seno del fluido, ρ_{bulk} [39].

Similar a la definición de *densidad de partícula única*, se puede definir la *densidad de n-partículas*, $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$, de la siguiente forma [39].

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{\Lambda^{3N} (N-n)!} \int d\mathbf{r}^{(N-n)} e^{-\beta(\Phi_N(\mathbf{r}^N) + V_N(\mathbf{r}^N))} \quad (3.1.13)$$

La *densidad de n-partículas* se puede interpretar físicamente como la probabilidad de encontrar n partículas en un elemento de volumen $d(\mathbf{r}^n)$ dentro del fluido [45]. Donde, de igual forma que para la *densidad de partícula única*, se puede observar que el término $\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar una partícula en \mathbf{r} . Al integrar sobre todo \mathbf{r} se obtiene el número promedio de partículas en el fluido [39].

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle N \rangle \quad (3.1.14)$$

La estructura de un fluido a menudo se analiza utilizando la función de distribución de n-partículas.

$$g^{(n)}(d\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{j=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_j)} \quad (3.1.15)$$

Esta función mide cuánto se desvía la estructura del fluido respecto a una

distribución aleatoria [40]. La función de distribución de pares es particularmente importante en este contexto.

$$g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \quad (3.1.16)$$

En un fluido homogéneo, debido a la invariancia traslacional, la función de distribución de pares se reduce a una función de la distancia entre partículas, $g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv g^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, la cual se escribe simplemente $g(r)$ [39]. Este caso especial se conoce como función de distribución radial y tiene la propiedad de que, cuando r es mucho mayor que el rango del potencial entre partículas, la función se aproxima a 1, $g(r) \rightarrow 1$ [40]. Por ejemplo, un gas ideal sin estructura interna, debido a la falta de interacciones de partículas, tiene una función de distribución constante de 1, lo que indica que todas las partículas en el sistema se distribuyen aleatoriamente [44].

Finalmente, se define el gran potencial Ω , como el potencial termodinámico del conjunto macrocanónico.

$$\Omega_{GC} = F - \mu N = -pV \quad (3.1.17)$$

Donde, F es la energía libre de Helmholtz. El gran potencial también se puede calcular a partir de la gran función de partición Ξ , a través de la siguiente expresión [43].

$$\Omega_{GC} = -\frac{\ln \Xi}{\beta} \quad (3.1.18)$$

3.2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad clásica (cDFT) es una forma de determinar las propiedades termodinámicas de fluidos no homogéneos. Esta teoría simplifica el número de variables que deben considerarse en comparación con el enfoque de función de partición en física estadística. La cDFT comienza considerando el comportamiento de partículas individuales, como lo describe el hamiltoniano de partículas, dentro de un marco macrocanónico. La principal conclusión de esta teoría es que el gran potencial de un fluido no homogéneo se puede expresar

en función de la densidad de las partículas. Al minimizar el gran potencial con respecto a la densidad, podemos determinar el perfil de densidad de equilibrio [39, 40, 42, 43, 44].

Consideremos el funcional de una densidad de probabilidad f , como lo propone Mermin [46], el cual denominaremos funcional del gran potencial.

$$\Omega[f] = Tr_{cl}f(\mathcal{H}_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \quad (3.2.1)$$

En esta expresión debe cumplirse el requisito de que la densidad de probabilidad esté normalizada, tal que $Tr_{cl}f = 1$. En este caso, f es la densidad de probabilidad del fluido, pero no representa necesariamente el equilibrio como en (3.1.5) [39].

Esta función posee 2 características notables. En el equilibrio, cuando $f = f_o$, se obtiene el gran potencial definido en la ecuación (3.1.18) [44].

$$\begin{aligned} \Omega[f_o] &= Tr_{cl}f_o(\mathcal{H}_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f_o) \\ &= Tr_{cl}f_o\left(\mathcal{H}_N - \mu N + \beta^{-1} \ln \left[\frac{1}{\Xi} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N))\right]\right) \\ &= Tr_{cl}f_o(\mathcal{H}_N - \mu N + \beta^{-1} [\beta(\mu N - \mathcal{H}_N) - \ln \Xi]) \\ &= Tr_{cl}f_o(-\beta^{-1} \ln \Xi) \\ &= -\beta^{-1} \ln \Xi \\ &= \Omega_{GC} \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

La segunda propiedad ocurre si consideramos una distribución de probabilidad diferente al equilibrio, $f \neq f_o$, es decir, para cualquier otra función de distribución de espacio fásico normalizada f tenemos que $\Omega[f] > \Omega[f_o]$ [40].

Utilizando la demostración anterior.

$$\Omega[f] - \Omega[f_o] = \beta^{-1} [Tr_{cl}(f \ln f) - Tr_{cl}(f \ln f_o)] \quad (3.2.3)$$

Donde, el término en paréntesis cuadrados puede reescribirse como:

$$Tr_{cl}(f \ln f) - Tr_{cl}(f \ln f_o) = Tr_{cl}f_o[(f/f_o) \ln(f/f_o) - (f/f_o) + 1] \quad (3.2.4)$$

Este término es siempre no negativo, pues $x \ln x \geq x - 1$ para cualquier x positivo. Por lo tanto, se demuestra que f_o minimiza $\Omega[f]$ [40].

$$\Omega[f] > \Omega[f_o] \quad (3.2.5)$$

El hamiltoniano de un fluido, definido en la ecuación (3.1.1), muestra que $f = f[V_N]$. Siguiendo la demostración del Apéndice I de [42] se puede determinar que V_N es un funcional único del perfil de densidad $\rho(r)$, es decir, V_N está determinado por $\rho(r)$ [39]. Por lo tanto, f también se puede escribir como una función de $\rho(r)$, $f = f[\rho(r)]$, lo que da como resultado que la ecuación (3.2.1) pueda expresarse como un funcional de la densidad, de donde toma el nombre la teoría [39].

Así mismo, considerando la ecuación (3.1.17), el potencial Ω puede reescribirse como funcional de la densidad [43].

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \mu N = F[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.2.6)$$

Podemos definir la energía libre de Helmholtz intrínseca, \mathcal{F} , como la energía libre de Helmholtz, F , menos la energía introducida por un potencial externo, V_N [47].

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) V_N(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.2.7)$$

El funcional de la energía libre de Helmholtz intrínseca se define de forma similar al funcional de la ecuación (3.2.1) [39].

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = Tr_{cl} f (\Phi_N(\mathbf{r}^N) + K_N(\mathbf{p}^N) + \beta^{-1} \ln f) \quad (3.2.8)$$

De esta forma, se obtiene la forma más utilizada del gran potencial.

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (V_N(\mathbf{r}) - \mu) \quad (3.2.9)$$

Al igual que el potencial presentado en (3.2.1), este potencial presenta las mismas

características, que se pueden resumir de la siguiente manera:

$$\Omega[\rho_o(\mathbf{r})] = \Omega_{GC} \quad \text{y} \quad \Omega[\rho(\mathbf{r})] > \Omega[\rho_o(\mathbf{r})] \quad (3.2.10)$$

Donde, $\rho_o(\mathbf{r})$ es el perfil de densidad de equilibrio. Estas características conducen al principio variacional central de cDFT.

$$\left. \frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_o(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.2.11)$$

El funcional de la energía libre de Helmholtz intrínseca \mathcal{F} se puede descomponer en una contribución de gas ideal y una contribucion residual que explica los potenciales intermoleculares [43].

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}^{id}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{F}^{res}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.2.12)$$

Donde, el componente ideal adopta la siguiente forma.

$$\mathcal{F}^{id}[\rho(\mathbf{r})] = \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1) \quad (3.2.13)$$

Por otra parte, podemos expandir el formalismo de cDFT a mezclas de ν componentes sumando sus distribuciones de densidad [43]. De esta forma, se puede reescribir la ecuación (3.2.9) a una forma que considera mezclas.

$$\begin{aligned} \Omega[\{\rho_i\}] = & \mathcal{F}^{res}[\{\rho_i\}] + \sum_{i=1}^{\nu} \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) (\ln(\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r})) - 1) \\ & + \sum_{i=1}^{\nu} \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) (V_N^i(\mathbf{r}) - \mu_i) \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

Encontrar aproximaciones para el componente residual \mathcal{F}^{res} ha sido el foco de una gran cantidad de investigaciones y sigue siendo un área activa de estudio hasta el día de hoy [39].

En este trabajo se siguió la formulación de Rehner [48], en este caso para definir el

componente residual se utiliza la ecuación de estado PC-SAFT, la cual se detalla a continuación.

3.3. PC-SAFT

La ecuación de estado PC-SAFT describe las moléculas como cadenas de segmentos esféricos conectados tangencialmente. Esta teoría asume que no hay interacciones de energía potencial dentro de los segmentos de la misma cadena, lo que da como resultado cadenas unidas libremente [49]. Por otro lado, las interacciones intermoleculares, es decir, las interacciones entre segmentos de diferentes cadenas moleculares, se separan en varias contribuciones, cada una de las cuales conduce a contribuciones individuales de energía de Helmholtz [50].

$$\mathcal{F}^{res}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}^{hs}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{F}^{chain}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{F}^{disp}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{F}^{assoc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.3.1)$$

Estas contribuciones se ilustran en la Figura 3.3.1. Los superíndices denotan la contribución de esfera dura (hs), formación de cadenas (chain), atracción dispersiva (disp) e interacciones producto de enlaces de hidrógeno asociativos (assoc), respectivamente.

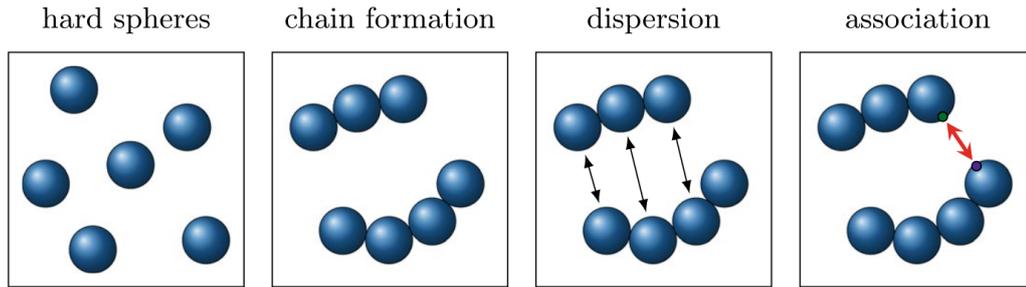


Figura 3.3.1: Representación esquemática de las interacciones intermoleculares modeladas con la ecuación de estado PC-SAFT. Extraído de Eller *et al.* [50]

\mathcal{F}^{hs} se determina mediante la teoría de la medida fundamental (FMT) de Rosenfeld [43] y proporciona una descripción de mezclas de esferas duras no homogéneas.

$$\mathcal{F}^{hs}[\rho(\mathbf{r})] = \beta^{-1} \int \Phi^{hs}(\{n_\alpha\}) d\mathbf{r} \quad (3.3.2)$$

Es la integral sobre una densidad de energía de Helmholtz reducida $\Phi(\{n_\alpha\})$, la cual es una función de las densidades ponderadas n_α . Las densidades ponderadas se obtienen convolucionando el perfil de densidad con una función de peso ω_α^i [48].

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i m_i \int \rho_i(\mathbf{r}') \omega_\alpha^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.3.3)$$

Extendiendo la teoría original, en esta expresión se incluye la longitud de segmento m_i para permitir su aplicación a cadenas homosegmentadas.

La teoría original de Rosenfeld utiliza cuatro funciones escalares de las densidades ponderadas y dos vectoriales, estas funciones dependen del diámetro efectivo de las esferas duras, los cuales a su vez dependen de la temperatura [43].

En el caso de un fluido homogéneo, el funcional FMT original se reduce a la ecuación de estado de compresibilidad de Percus-Yevick. Sin embargo, se ha observado que esta ecuación sobreestima la presión de los sistemas de esferas duras a altas densidades. Para abordar este problema, Roth *et al.* propusieron versiones modificadas de FMT que se reducen a la ecuación de estado Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (MCSL) que es más precisa cuando se aplica a sistemas de esferas duras [48].

La forma funcional de la densidad de energía de Helmholtz reducida en esta versión es:

$$\begin{aligned} \Phi = & -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \vec{n}_1 \vec{n}_2}{1 - n_3} \\ & + (n_2^3 - 3n_2 \vec{n}_2 \cdot \vec{n}_2) \left(\frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Tripathi y Chapman [51] desarrollaron un funcional para la formación de cadenas dentro del marco de las ecuaciones de estado SAFT, este se basa en la teoría de perturbaciones de primer orden de Wertheim y utiliza un fluido de gas ideal de segmentos esféricos no conectados como referencia.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{chain}[\rho(\mathbf{r})] = & \beta^{-1} \sum_i (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}) (\ln(\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r})) - 1) d\mathbf{r} \\ & - \beta^{-1} \sum_i (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}) (\ln(y_{ii}^{dd}(\{\bar{\rho}_k\}) \lambda_i(\mathbf{r})) - 1) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

La primera parte de la ecuación (3.3.5) representa un gas ideal en el que cada componente se divide en sus segmentos m_i . El segundo término explica la contribución de energía de Helmholtz resultante de la formación de cadenas para cada uno de los $m_i - 1$ enlaces en el componente [48].

La función de correlación de cavidad en contacto y_{ii}^{dd} se aproxima mediante la función de distribución radial del seno evaluada con densidades ponderadas [48]. Los detalles completos de como se derivó este funcional se pueden encontrar en el trabajo de Tripathi y Chapman [51].

Sauer y Gross [29] propusieron recientemente un funcional para la atracción dispersiva, que se basa en la ecuación de estado PC-SAFT. El funcional \mathcal{F}^{disp} utiliza una aproximación de densidad ponderada, similar a las utilizadas en FMT y en el funcional para la formación de cadenas. Se define de la siguiente forma.

$$\mathcal{F}^{disp}[\rho(\mathbf{r})] = \beta^{-1} \int \hat{\rho}(\mathbf{r}) \tilde{a}^{disp}(\hat{\rho}) d\mathbf{r} \quad (3.3.6)$$

Con $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ la densidad ponderada.

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) = \sum_i \int \rho_i(\mathbf{r}') \omega_{disp}^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.3.7)$$

$$\omega_{disp}^i(\mathbf{r}) = \frac{\Theta(\psi d_i - |\mathbf{r}|)}{\frac{3}{4}\pi (\psi d_i)^3} \quad (3.3.8)$$

Para obtener más información sobre la expresión para la energía de Helmholtz reducida de atracción dispersiva \tilde{a}^{disp} , se recomienda revisar el material original sobre el modelo PC-SAFT [52].

La contribución asociativa a la energía libre de Helmholtz intrínseca residual, \mathcal{F}^{assoc} , se define de la siguiente forma.

$$\mathcal{F}^{assoc}[\rho(\mathbf{r})] = \beta^{-1} \int \Phi^{assoc}(\{n_\alpha\}) d\mathbf{r} \quad (3.3.9)$$

Donde, la densidad de energía de Helmholtz reducida es:

$$\Phi^{assoc}(\{n_\alpha\}) = \sum_{i=1} n_{0i} \zeta_i M_i \left[\ln \chi_A^i(\mathbf{r}) - \frac{\chi_A^i(\mathbf{r})}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.10)$$

Con,

$$\chi_A^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \sum_j n_{0j} \zeta_j \sum_\alpha \chi_\alpha^j(\mathbf{r}) \Delta^{ij}(\mathbf{r})} \quad (3.3.11)$$

Con M_i el número de sitios asociativos por molécula del componente i y $\chi_A^i(\mathbf{r})$ es la fracción de moléculas del componente i en posición \mathbf{r} no unidas al sitio A . Al igual que para la contribución de esfera dura, n_{0i} es una función escalar de las densidades ponderadas, mientras que ζ_i es un factor proporcional de las funciones vectoriales de las densidades ponderadas [53].

Al igual, que en las contribuciones anteriores para obtener más información, se recomienda revisar el material original sobre el modelo PC-SAFT [52].

En nuestro caso, estamos interesados en modelar moléculas no polares que no generan enlaces de hidrógeno, por lo que las tres primeras contribuciones a la energía residual de Helmholtz de la ecuación (3.3.1) son suficientes para describir este tipo de fluidos no asociativos [50].

En la ecuación de estado PC-SAFT las moléculas no asociativas son caracterizadas por 3 parámetros: el número de segmentos de la molécula m , el diámetro de segmento σ , y el parámetro de energía dispersiva ε [50]. Para la extensión de la ecuación de estado a mezclas de componentes, se necesita definir reglas de combinación que consideran el diámetro del segmento, la energía de dispersión de cada molécula y un parámetro de interacción binaria k_{ij} . En este caso se utilizan las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot [49].

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad y \quad \varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (3.3.12)$$

El coeficiente binario k_{ij} actúa sobre la magnitud del parámetro energético ε_{ij} del modelo PC-SAFT. Este coeficiente k_{ij} , permite tener en cuenta las desviaciones de la regla de Lorentz-Berthelot debidas a interacciones dispersivas entre dos moléculas de diferente tipo [54] y se limita a valores entre -1 y 1, donde el signo asociado a estos valores indica si la estimación de la interacción es demasiado alta o baja [55].

A continuación, se muestra la Tabla 3.3.1 que contiene los parámetros puros para los fluidos H₂, CH₄, N₂ y CO₂, de interés en este trabajo.

Tabla 3.3.1: Parámetros PC-SAFT para componentes puros

Fluido	m^i	σ^i (Å)	ε^i/k_B (K)	Referencia
	0.680	3.540	31.57	[56]
Hidrógeno	0.936	2.913	25.63	[57]
	1.000	3.002	51.34	[50]
	1.000	2.986	19.28	[58]
Nitrógeno	1.205	3.313	90.96	[52]
Metano	1.000	3.704	150.0	[52]
Dióxido de carbono	2.073	2.786	169.2	[52]

Donde, k_B es la constante de Boltzmann.

Finalmente, una vez definidos todos los términos que componen la ecuación (3.2.14) se puede minimizar esta expresión de forma similar a la ecuación (3.2.11) [43].

$$\left. \frac{\delta\Omega[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} \right|_{\rho_i(\mathbf{r})=\rho_{o,i}(\mathbf{r})} = 0, \quad i = 1, \dots, \nu \quad (3.3.13)$$

Comúnmente esto se resuelve numéricamente mediante, por ejemplo, una iteración de Piccard [59]. Por último, una vez realizada la minimización y determinado el perfil de densidades de equilibrio se puede calcular la adsorción de los gases mediante la siguiente definición microscópica.

$$\Gamma = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (3.3.14)$$

Capítulo 4

Metodología

Para modelar con precisión las densidades de los gases, se ajustaron parámetros SAFT mediante un enfoque de ajuste por mínimos cuadrados. Esto aseguró que los cálculos reflejaran adecuadamente el comportamiento de los sistemas bajo estudio.

Para determinar las isothermas de adsorción, se empleó el código abierto FeO_s, desarrollado por investigadores de la Universidad de Stuttgart y la Escuela Politécnica Federal de Zúrich [60, 61]. El código base se obtuvo de GitHub² sin modificaciones. Luego, los resultados obtenidos de los cálculos se compararon con datos experimentales bajo diferentes condiciones para validar su precisión.

En la Figura 4.0.1 se presenta un esquema general del procedimiento utilizado para determinar los perfiles de densidad en sistemas confinados. En este esquema T , P , ρ_b , μ_i y x_i denotan las propiedades en el seno del fluido, donde x_i representa la composición del gas, y H representa el tamaño medio de poro.

En algunos casos, detallados en la siguiente sección, el comportamiento del sólido fue ajustado modificando sus parámetros de tamaño y energía, σ_{ss} y ε_{ss} respectivamente, para modelar datos experimentales correctamente.

De igual forma, para modelar las mezclas binarias, se ajustaron las interacciones moleculares mediante un coeficiente de interacción binaria k_{ij} . Para lograr esto, se modificó el parámetro energético ε_{ij} , lo cual se detalla en la siguiente sección. El resto del procedimiento siguió el mismo esquema de la Figura 4.0.1.

²Obtenido de – <https://github.com/feos-org/feos>

Como complemento a este trabajo, todos los resultados y cálculos realizados fueron documentados en formato Jupyter Notebook y han sido publicados en GitHub para su fácil acceso y revisión [62]. Adicionalmente, en el Anexo de este documento, se presentan capturas del código generado en esta memoria.

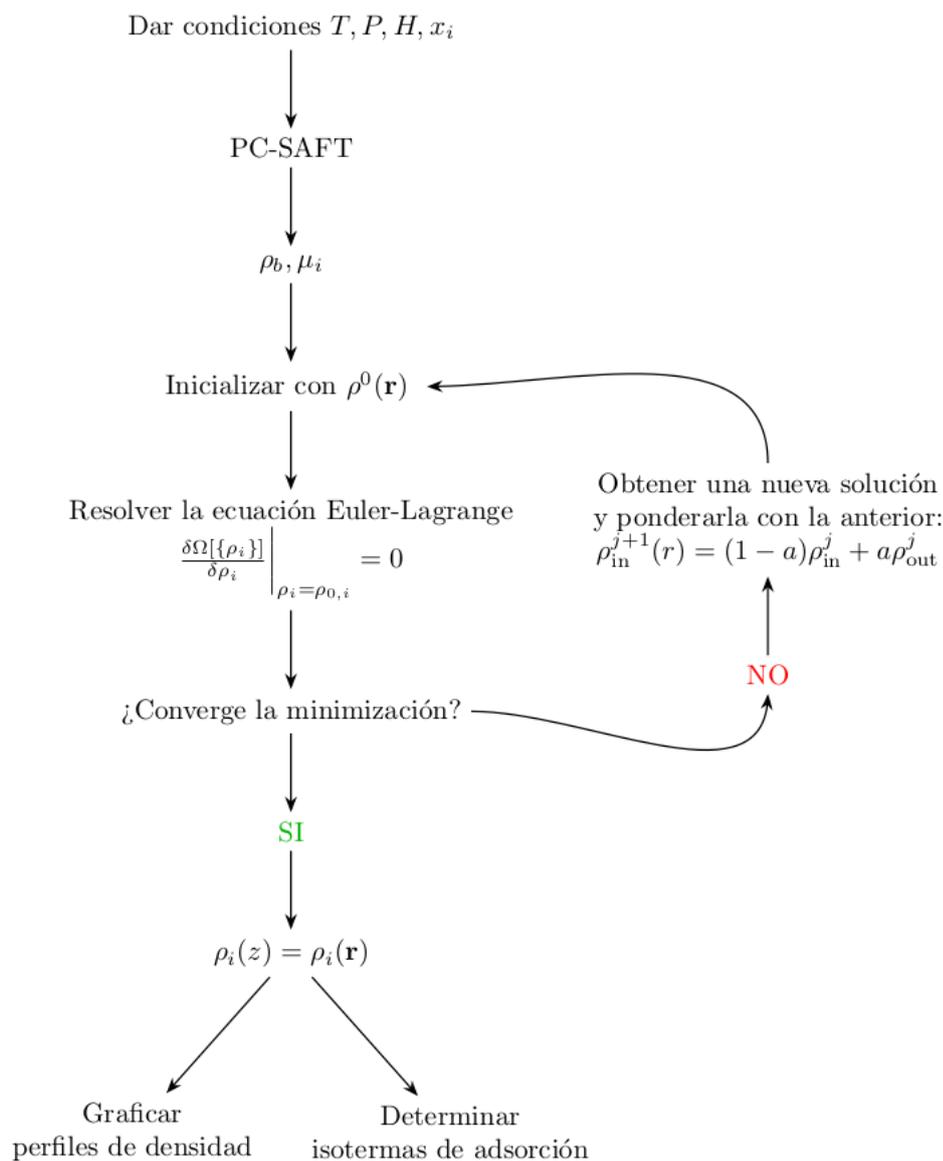


Figura 4.0.1: Esquema representativo del cálculo de los perfiles de densidades para sistemas confinados.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Fluidos homogéneos puros

Antes de analizar los resultados frente a una superficie de adsorción, es importante modelar correctamente las propiedades de los componentes puros en el seno del fluido. Para realizar esto, y debido a que el método está integrado a la ecuación de estado PC-SAFT, se buscaron los parámetros de los componentes en literatura [50, 52, 56, 57, 58].

Sin embargo, estos parámetros no dieron buenos resultados para modelar correctamente la densidad de los fluidos, particularmente para el hidrógeno. Debido a que esta propiedad es crucial para modelar la adsorción, se optó por determinarlos mediante el método de mínimos cuadrados. El ajuste se llevó a cabo a altas presiones y temperaturas para considerar un amplio rango de aplicación del modelo. Los parámetros determinados se muestran en la Tabla 5.1.1.

La Figura 5.1.1 muestra las predicciones de densidad del hidrógeno molecular en fase gas a diferentes presiones y temperaturas comparadas con resultados extraídos de NIST³ [63] y resultados obtenidos mediante la ecuación de estado Peng-Robinson. Esta figura demuestra una fuerte conformidad con los datos del NIST, lo que indica la confiabilidad del modelo PC-SAFT para predecir las propiedades de una variedad de fluidos. Por el contrario, la figura también muestra la tendencia del modelo Peng-Robinson a producir sobreestimaciones, lo que indica su falta de precisión en la predicción de propiedades de gases como el hidrógeno,

³NIST – National Institute of Standards and Technology, organización estadounidense.

que tienen una interacción molecular débil y un volumen molecular pequeño.

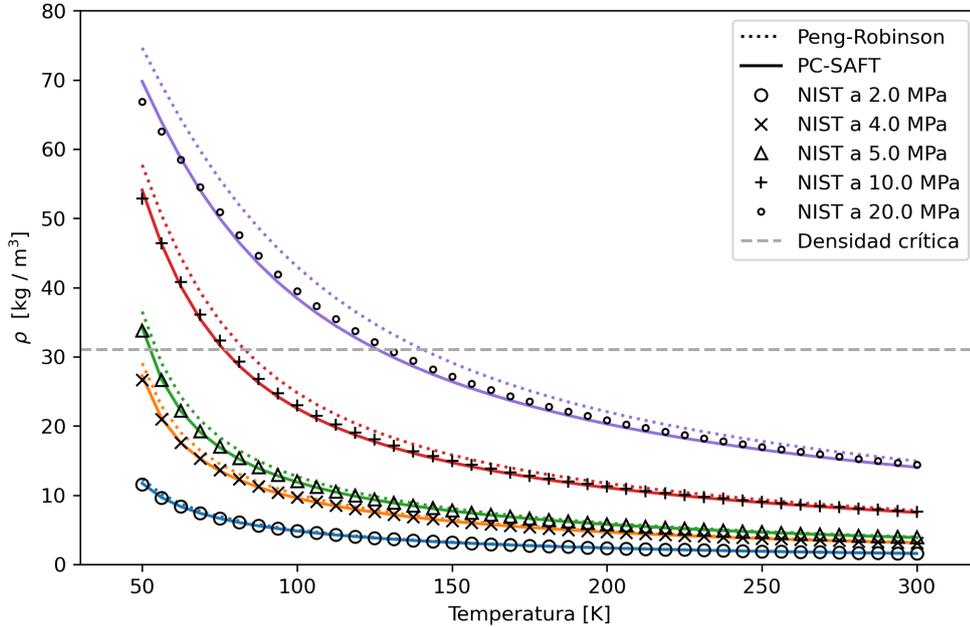


Figura 5.1.1: Densidad del hidrógeno en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.

Debido a que generalmente el hidrógeno industrial presenta impurezas de metano, nitrógeno o dióxido de carbono [64], el modelo se expandió a mezclas gaseosas. En particular, se estudiaron las mezclas binarias de hidrógeno con: metano, dióxido de carbono y nitrógeno.

Tabla 5.1.1: Parámetros determinados para el modelo PC-SAFT

Fluido	ω^i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	m^i	σ^i (\AA)	ε^i/k_B (K)
Hidrógeno	2.016	1.000	3.105	28.26
Nitrógeno	28.01	1.202	3.344	91.02
Metano	16.04	1.000	3.712	150.8
Dióxido de carbono	44.01	2.370	2.640	158.7

Donde, ω es el peso molecular, m es número de segmentos de la cadena, σ es el diámetro de los segmentos del fluido y ε es la energía de interacción entre los segmentos del fluido [65].

Para poder modelar correctamente estas mezclas, primero se ajustaron las densidades de cada fluido puro por separado de forma similar al realizado al hidrógeno. Los parámetros determinados para estos fluidos también se muestran en la Tabla 5.1.1.

En las Figuras 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4 se pueden concluir las mismas observaciones que en el caso del hidrógeno puro. Existe una excelente concordancia entre el modelo PC-SAFT y los datos de NIST. Esto significa que los resultados se pueden utilizar de forma fiable para modelar fluidos en espacios confinados, utilizando la fase homogénea como base para predecir la adsorción.

Es importante señalar que estos compuestos se ajustaron a valores sub y supercríticos, indicados mediante las líneas de temperatura crítica y densidad crítica. Esto se realizó para obtener un modelo que considerase un amplio rango de temperaturas. En el modelo de adsorción cDFT, el estado vapor de los fluidos está asegurado.

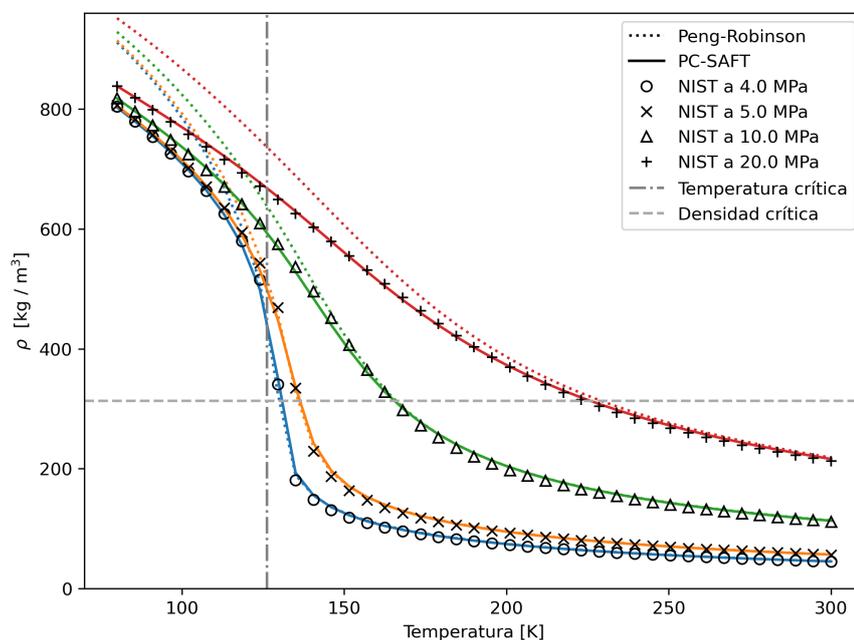


Figura 5.1.2: Densidad del nitrógeno en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.

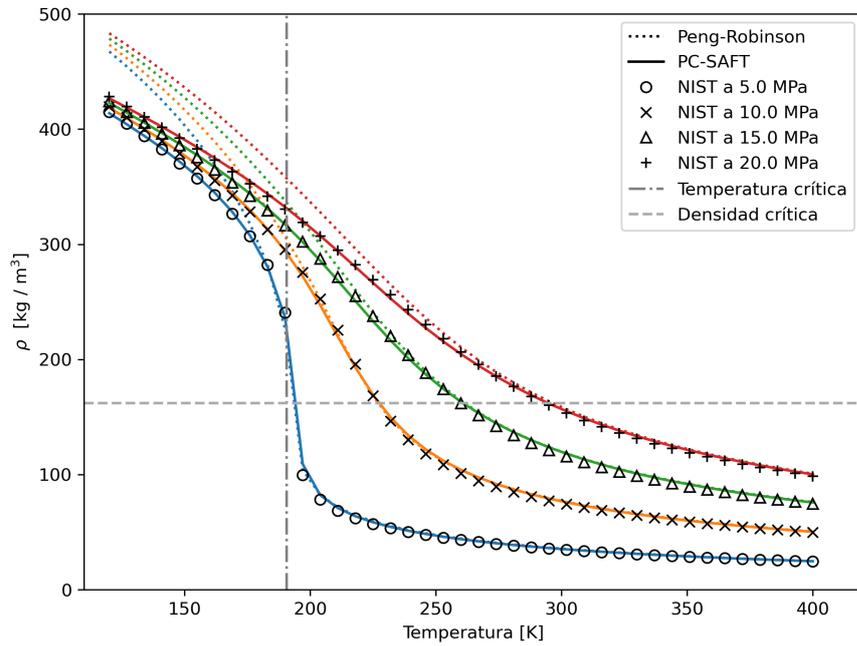


Figura 5.1.3: Densidad del metano en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.

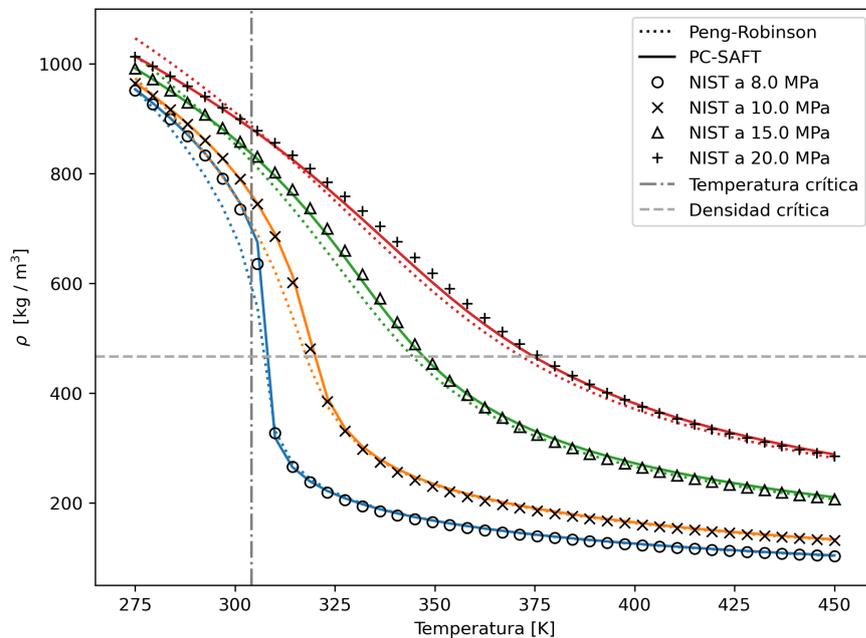


Figura 5.1.4: Densidad del dióxido de carbono en fase gas. Símbolos representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea punteada representa resultados obtenidos mediante Peng-Robinson. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante PC-SAFT con los parámetros de Tabla 5.1.1.

5.2. Adsorción de fluidos puros

Una vez obtenidos los parámetros para modelar los fluidos homogéneos, se realizó el estudio de adsorción. Los poros se modelaron utilizando una geometría de hendidura, donde la interacción entre el fluido y el sólido, V_N , se modeló mediante el conocido potencial de Steele, debido a que aproxima de mejor forma las superficies carbonosas en comparación con potenciales Lennard-Jones [66].

$$\phi(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta + z)^3} \right] \quad (5.2.1)$$

Donde, z es la distancia perpendicular a la superficie, Δ es la distancia entre capas de la pared del poro, ρ_s es la densidad total del sólido y σ_{sf} y ε_{sf} son los promedios de los parámetros de tamaño y de energía de la teoría SAFT entre una molécula sólida y una gaseosa, en este caso fueron determinados mediante la regla de mezclado Lorentz-Berthelot. Los parámetros utilizados para simular una capa ideal de carbono son: $\sigma_{ss} = 3.40 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{ss}/k = 28.0 \text{ K}$, $\Delta = 3.35 \text{ \AA}$, y $\rho_s = 0.114 \text{ \AA}^{-3}$ [36].

$$\sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \quad y \quad \varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff}} \quad (5.2.2)$$

Una vez caracterizado el sólido se obtuvieron los perfiles de densidad. Estos muestran las zonas de mayor densidad dentro de los poros. Para facilitar la comprensión, un esquema general se muestra en la Figura 5.2.1. El comportamiento oscilatorio está asociado con el lugar que ocupa el fluido dentro de los poros. Donde, el punto o es el centro de una lámina de grafeno, el punto a es donde comienza el ancho de poro efectivo, el punto b es la longitud de radio del átomo de carbono, el punto c es donde la densidad comienza a incrementar. Los puntos d y f son los máximos de los picos de adsorción, representando la formación de monocapa o bicapa [67, 37], mientras que los puntos e y g son los mínimos ubicados entre capas de adsorción, es decir, el espacio generado por las repulsiones entre las capas [68]. Por último el punto h corresponde al seno del fluido ubicado en la mitad del poro.

La Figura 5.2.2 muestra el perfil de densidad del hidrógeno en un microporo de

20 Å a 77 K para diferentes presiones. Debido a que las dos paredes del poro son idénticas, la distribución de densidades es simétrica dentro del poro.

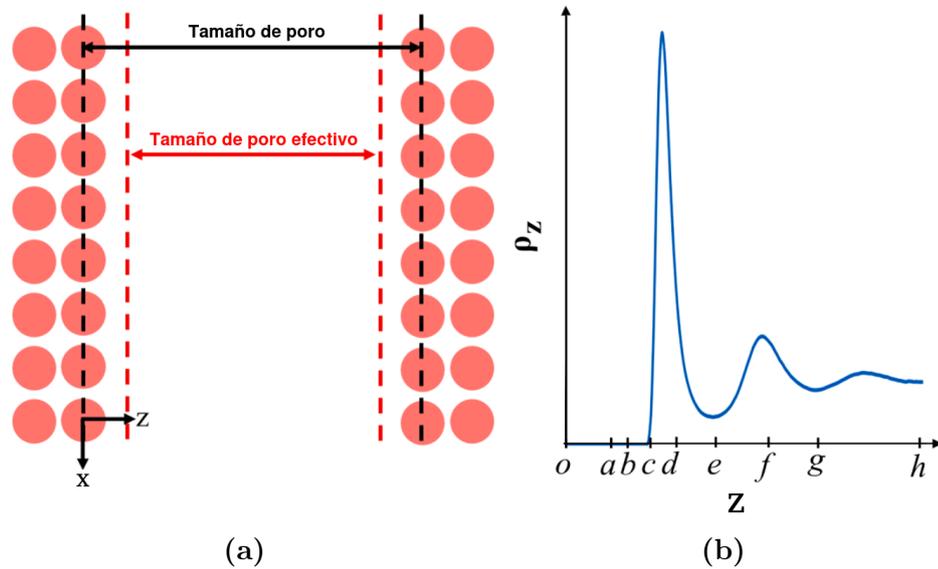


Figura 5.2.1: Esquemas de (a) un poro de grafeno tipo hendidura y (b) un perfil de densidad en superficie de grafeno [69].

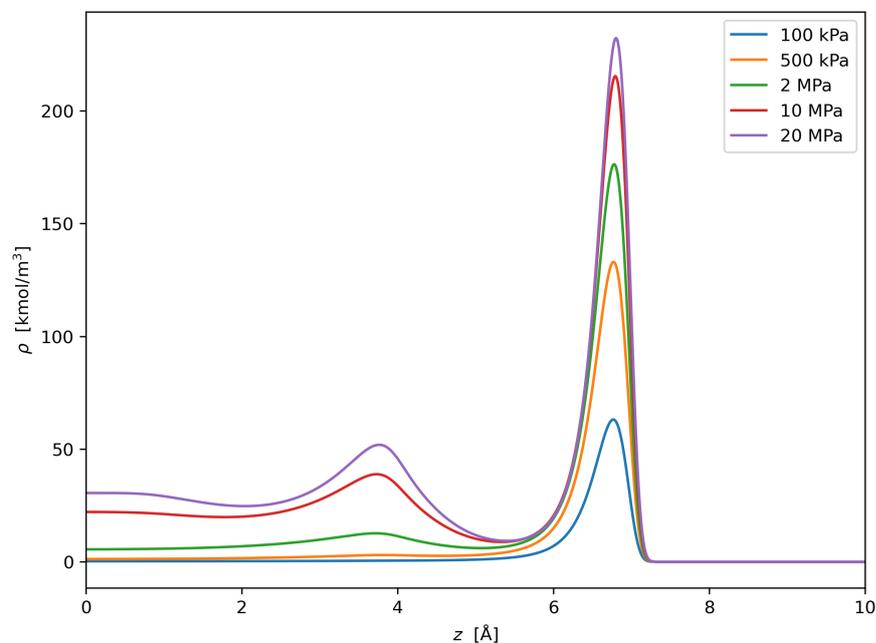


Figura 5.2.2: Perfil de densidades del hidrógeno a 77 K en un poro de 20 Å a diferentes presiones. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

Podemos ver que el modelo predice correctamente el aumento de la densidad de

la fase adsorbida a medida que aumenta la presión. La zona, entre 7 Å y 10 Å, donde no existe adsorción, se debe a que esta región representa la pared del poro [20]. Por otra parte, a medida que las moléculas se alejan de la pared, estas se ven menos afectadas por el potencial externo y la densidad tiende a ser constante e igual a la densidad del seno del fluido [20]. Esto puede observarse de mejor forma en la siguiente figura.

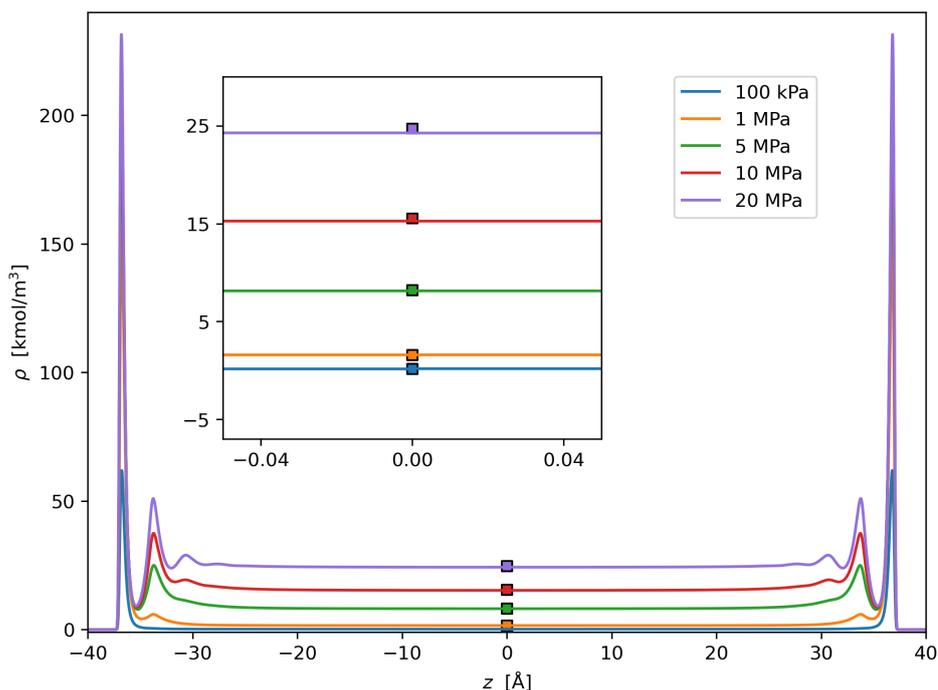


Figura 5.2.3: Perfil de densidades del hidrógeno a 77 K en un poro de 80 Å a diferentes presiones. Cuadrados representan datos obtenidos de NIST [63]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

En la Figura 5.2.3 podemos observar que, para poros lo suficientemente grandes, la densidad obtenida en la región media, es decir, la densidad del seno del fluido, tiene una excelente concordancia con la densidad de hidrógeno libre obtenida de NIST [63].

Rzepka *et al.* [70] realizaron un estudio mediante el método Monte Carlo sobre fisisorción de hidrógeno en sólidos carbonosos microporosos. En este estudio la densidad obtenida es considerablemente menor a los casos anteriores, esto se debe a que se realizó a una temperatura más elevada. La comparación entre los resultados de Rzepka *et al.* y los determinados mediante cDFT se muestran en la Figura 5.2.4. Se observa un excelente acuerdo entre ambos métodos utilizados,

pues ambos tienen su base en la mecánica estadística como se comentó en el Capítulo 3.

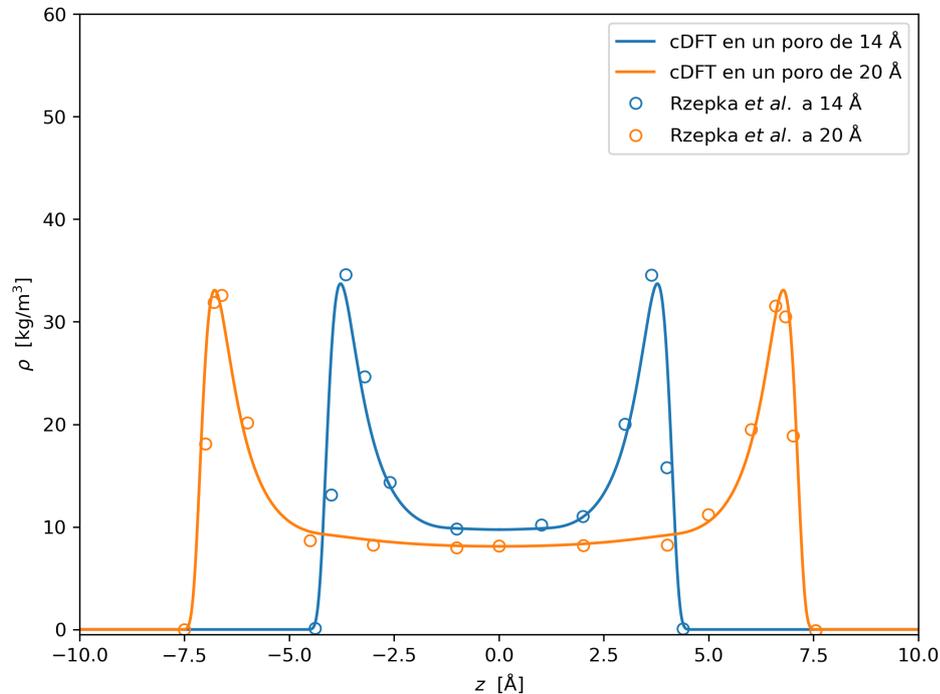


Figura 5.2.4: Perfiles de densidades del hidrógeno a 300 K y 10 MPa en poros de 14 Å y 20 Å. Círculos representan datos determinados por Rzepka *et al.* [70]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

Para un análisis completo de los perfiles de densidad, se modelaron 4 tamaños de poros diferentes, a presión y temperatura constantes. En la figura 5.2.5 se observa que el modelo es capaz de predecir la mejor capacidad de los poros de menor tamaño para confinar hidrógeno a altas densidades, como indica la literatura [71]. De igual forma, se observa que los poros de 12 y 15 Å presentan una bicapa molecular, y a medida que el tamaño de poros disminuye, la bicapa se convierte en monocapa.

A continuación, se determinaron las isothermas de adsorción de hidrógeno en poros carbonosos a diferentes temperaturas. En este caso se observa que el modelo cDFT es capaz de predecir correctamente la naturaleza exotérmica del fenómeno de adsorción, mejorando la adsorción a medida que disminuye la temperatura [72].

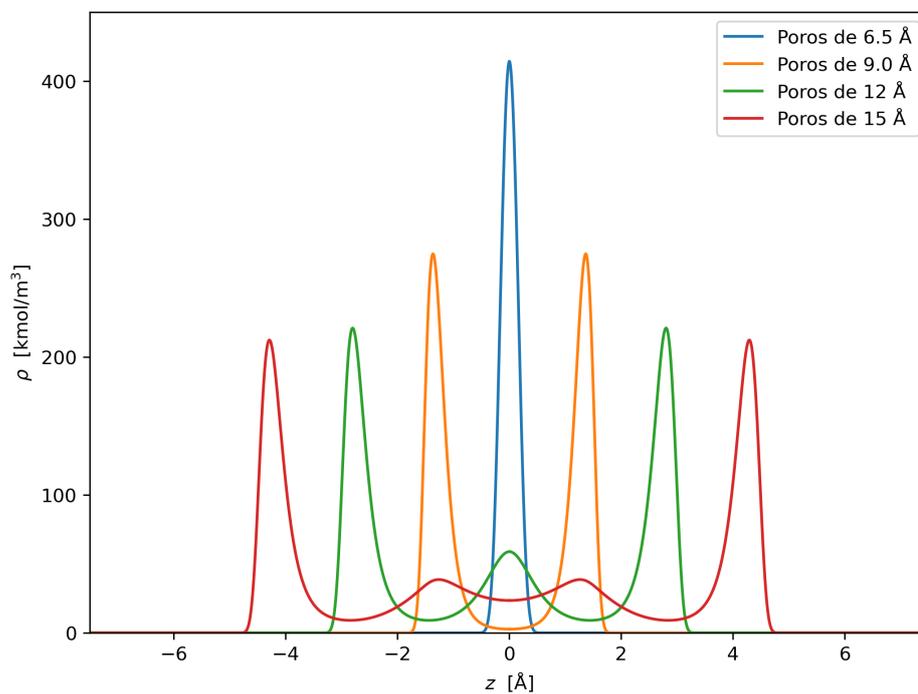


Figura 5.2.5: Perfiles de densidades del hidrógeno a 77 K y 8 MPa en diferentes poros.

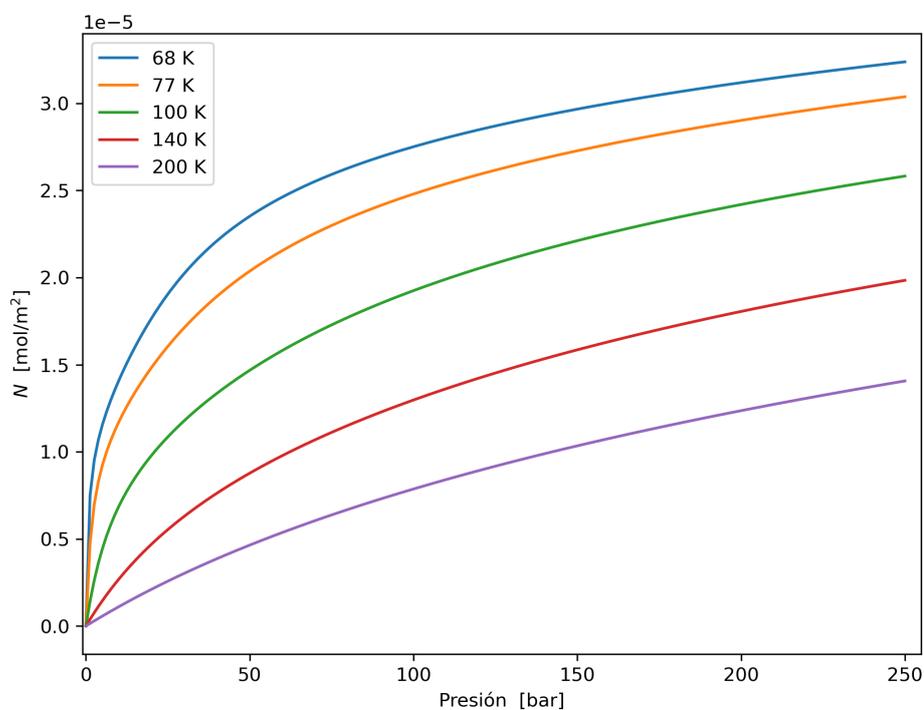


Figura 5.2.6: Isotermas de adsorción del hidrógeno en un poro de 20 Å a diferentes temperaturas.

Las formas de las curvas en la Figura 5.2.6 se asemejan a la Isoterma tipo I de la clasificación propuesta por IUPAC [73], diferentes publicaciones han indicado experimentalmente que la curva de adsorción del hidrógeno posee esta forma para los tamaños de poros estudiados [74, 75].

El modelo cDFT se comparó con las isothermas obtenidas mediante el método Monte Carlo por Levesque *et al.* [76] en un gran rango de presiones. Para realizar la comparación se utilizaron las mismas temperaturas, tamaños de poros y superficies específicas reportadas por Levesque *et al.*. En general se observa una buena concordancia entre las isothermas, particularmente a 293 K, sin embargo a temperaturas menores, los resultados divergen entre si, esto puede deberse a que en el trabajo de Levesque *et al.* se utilizó una geometría de poros cilíndricos y en el modelo cDFT se utilizaron poros tipo rendija. La comparación de los resultados puede observarse en la Figura 5.2.7.

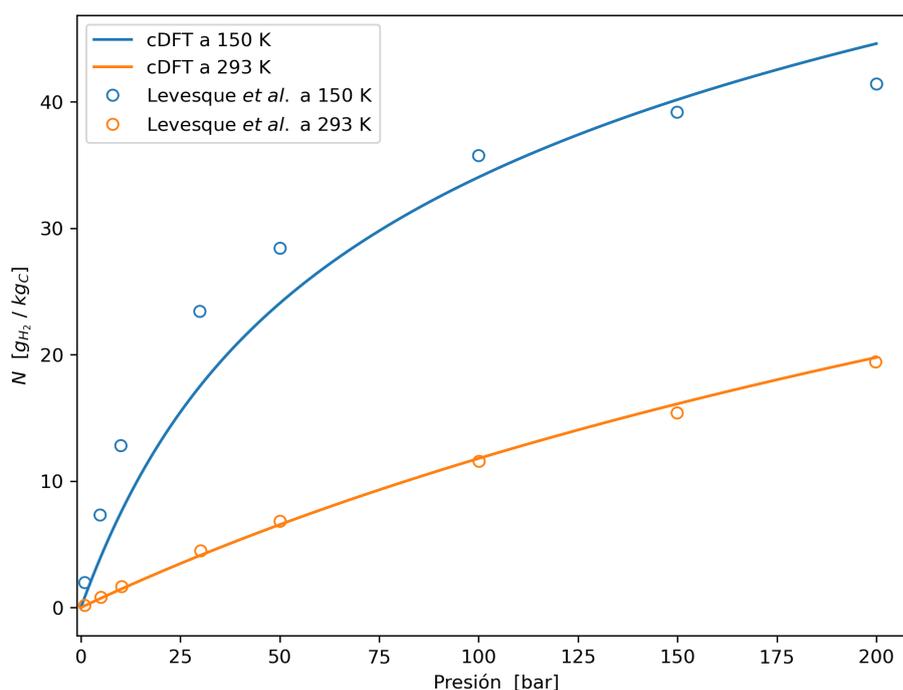


Figura 5.2.7: Comparación de isothermas de adsorción para hidrógeno a diferentes temperaturas. Círculos representan datos determinados por Levesque *et al.* [76]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

Por otra parte, Wang y Johnson [77] realizaron un estudio sobre adsorción de hidrógeno en sólidos carbonosos mediante GCMC, utilizando una geometría de poros de hendidura a diferentes tamaños. Los resultados fueron determinados a 77 K con una superficie específica de $2600 \frac{m^2}{g}$.

En la Figura 5.2.8 se observa la excelente concordancia entre los resultados mediante cDFT y los de Wang y Johnson para diferentes tamaños de microporos.

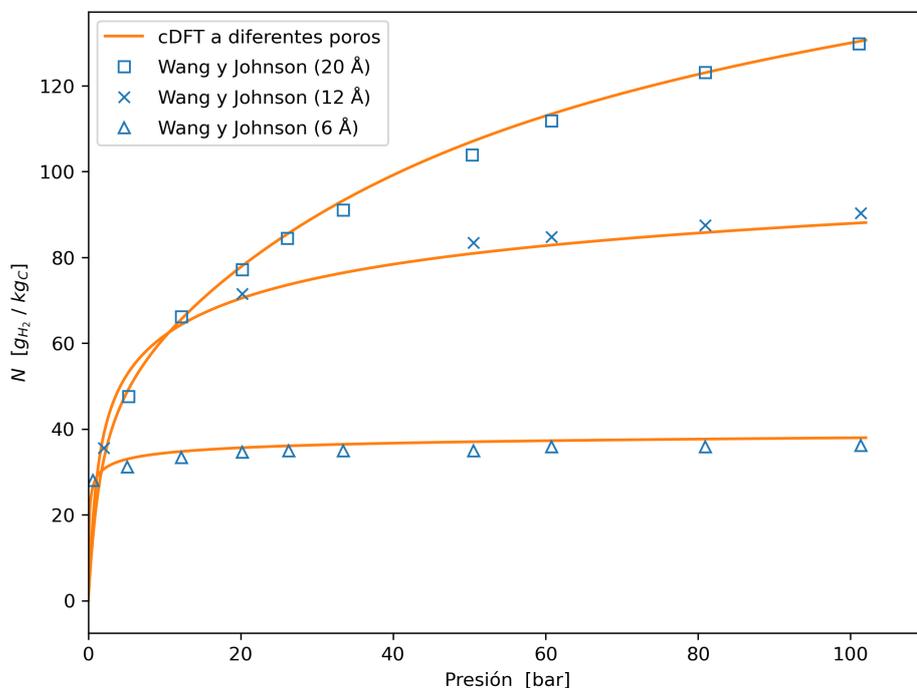


Figura 5.2.8: Comparación de isoterma de adsorción para hidrógeno en diferentes tamaños de poros. Símbolos representan datos determinados por Wang y Johnson [77]. Línea representa resultados obtenidos mediante cDFT.

A continuación, para determinar la capacidad predictiva del modelo, se buscaron artículos experimentales de adsorción de H₂ en sólidos carbonosos reales. En el artículo de Khozina *et al.* [3] se emplearon diferentes sólidos para adsorber hidrógeno. Se seleccionaron y modelaron dos sólidos, FAC-3 y ACS, comparándose los resultados con los valores experimentales publicados por estos autores.

Ambos sólidos fueron modelados con los parámetros del potencial de Steele, descritos anteriormente. Sin embargo, resulta interesante observar que, al modificar el parámetro energético del sólido ε_{ss} , se obtiene una mejor aproximación al sólido real. Este es un método común empleado en la literatura para ajustar los parámetros ideales a sólidos reales [65].

Los sólidos modelados tienen un tamaño medio de poros de 13.4 Å y 14.2 Å para FAC-3 y ACS, respectivamente, siendo ambos sólidos microporosos. Tanto los resultados experimentales como la simulación fueron realizados 303 K y en ambos se tuvo en consideración su superficie específica.

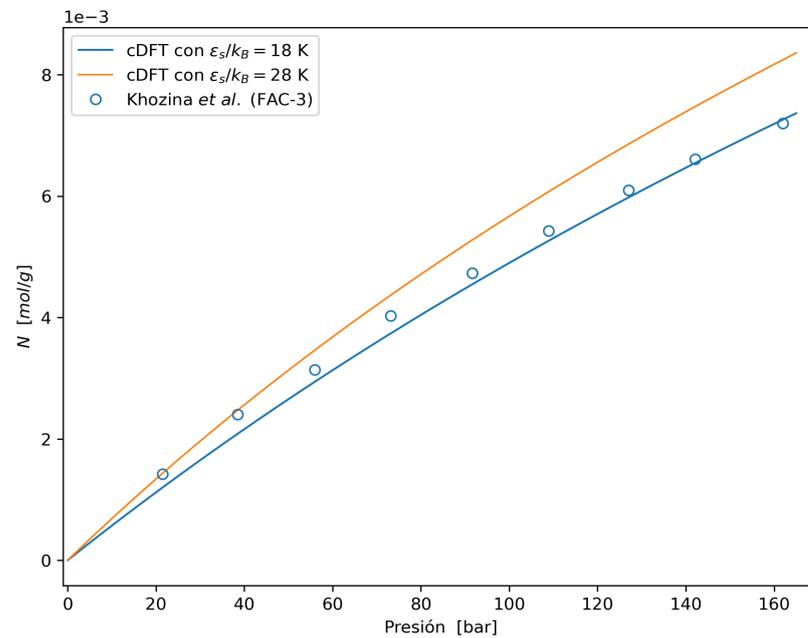


Figura 5.2.9: Comparación de isothermas de adsorción para H_2 experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales de Khozina *et al.* (FAC-3) [3]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT a diferentes ϵ_{ss} .

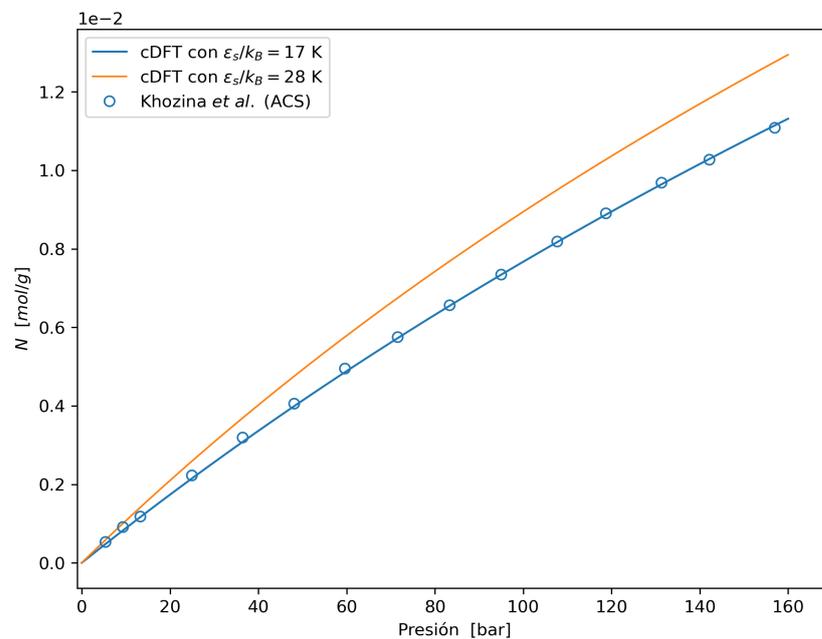


Figura 5.2.10: Comparación de isothermas de adsorción para H_2 experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales de Khozina *et al.* (ACS) [3]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT a diferentes ϵ_{ss} .

En las Figuras 5.2.9 y 5.2.10 se puede observar que para el caso con ε_{ss} modificado, en ambos sólidos se obtiene una excelente conformidad entre la simulación y los resultados reales.

Un segundo artículo experimental se comparó con el método cDFT. Bhatia *et al.* [32] utilizaron carbono grafitizado con poros de 11 Å para adsorber hidrógeno a 77 K. La comparación con el modelo cDFT, sin ajustar parámetros, se muestra en la Figura 5.2.11. En general, se puede observar un buen ajuste entre ambos casos, sin embargo, a bajas presiones existe una mayor discrepancia.

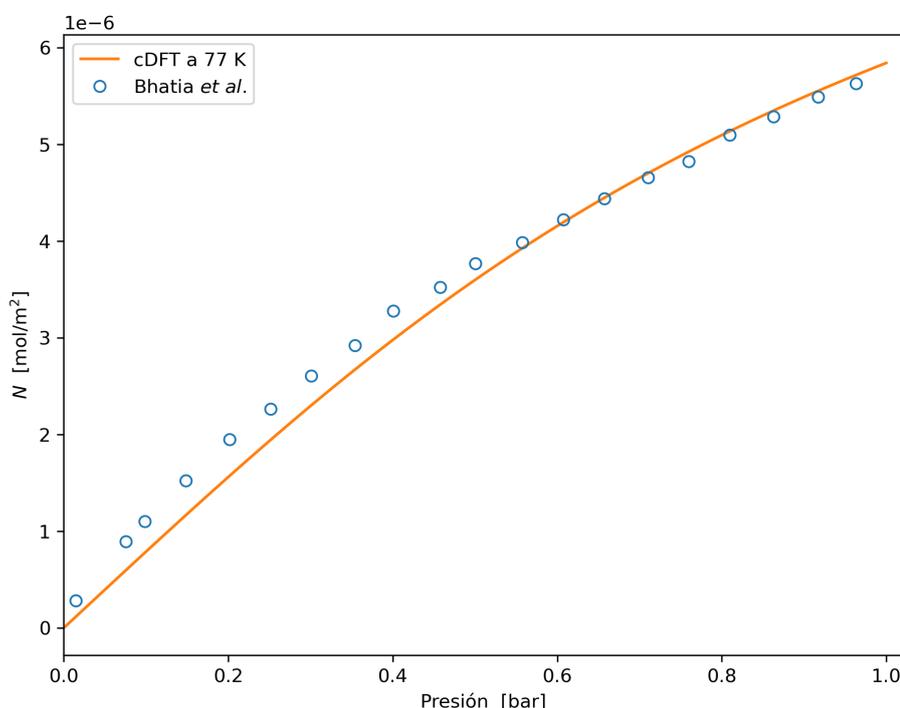


Figura 5.2.11: Comparación de isothermas de adsorción para H₂ experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales de Bhatia *et al.* [32]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT

Luego, mediante cDFT se replicaron resultados de adsorciones experimentales realizadas en el Departamento de Ingeniería Química. En este caso, se adsorbió hidrógeno a 77 K y 1 bar en los carbones activados “AC – 009” y “AC – 774”, con superficies específicas de 2600 y 2700 $\frac{m^2}{g}$ respectivamente. Para realizar el cálculo se ajustó el tamaño medio de poros considerando que en ambos sólidos los microporos representan el 90 % del volumen total de poros. Además se ajustaron los parámetros σ_{ss} y ε_{ss} del sólido, los demás parámetros del modelo no se modificaron.

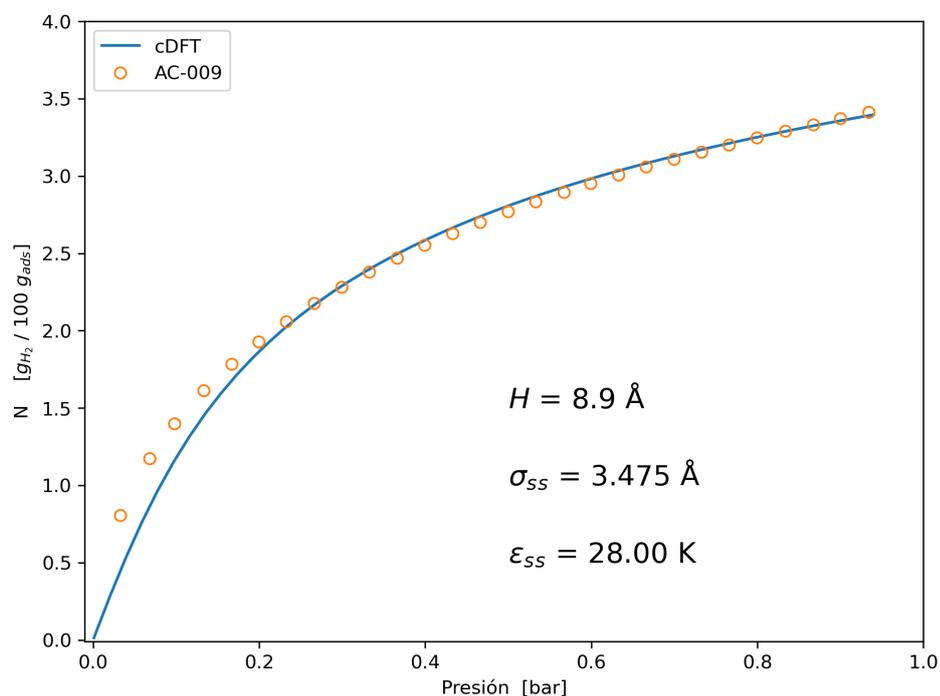


Figura 5.2.12: Comparación de isoterma de adsorción para H_2 experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales del sólido "AC-009". Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT

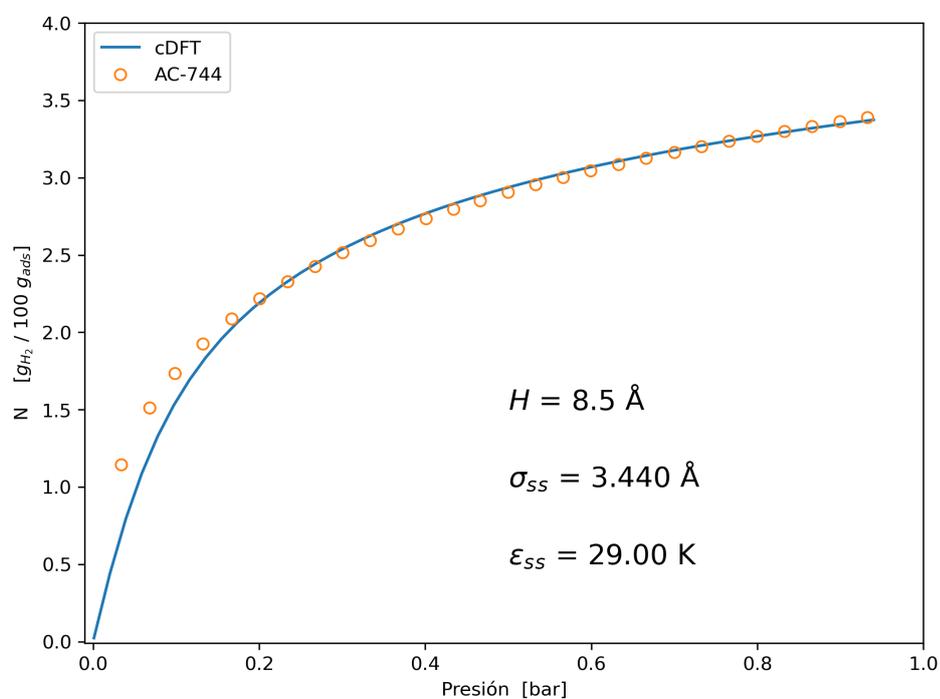


Figura 5.2.13: Comparación de isoterma de adsorción para H_2 experimentales y simuladas mediante cDFT. Círculos representan datos experimentales del sólido "AC-774". Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT

En las Figuras 5.2.12 y 5.2.13 puede observarse la buena congruencia del ajuste considerando las temperaturas criogénicas del experimento, particularmente a mayores presiones. A pesar del buen ajuste, aún existen discrepancias a bajas presiones. Es importante señalar que los parámetros σ_{ss} y ε_{ss} del sólido fueron modificados en menos de un 4% con respecto a los valores para una capa ideal.

Al utilizar cDFT para calcular la adsorción de hidrógeno en sólidos carbonosos microporosos, se obtuvieron muy buenos ajustes al comparar con datos experimentales encontrados en literatura. Las desviaciones pueden deberse a los efectos cuánticos que presenta el hidrógeno a bajas temperaturas [78] y al hecho de que no se consideró una distribución de tamaños de poros, sino que se simularon los poros todos del mismo tamaño.

Las adsorciones de nitrógeno, dióxido de carbono y metano fueron simuladas mediante el mismo procedimiento. Con el fin de comprobar que el modelo funciona para todos los compuestos a estudiar, en primer lugar, se compararon perfiles de densidad para el metano determinados mediante cDFT con resultados de simulación GCMC determinados por Ghasemzadeh *et al.* [69].

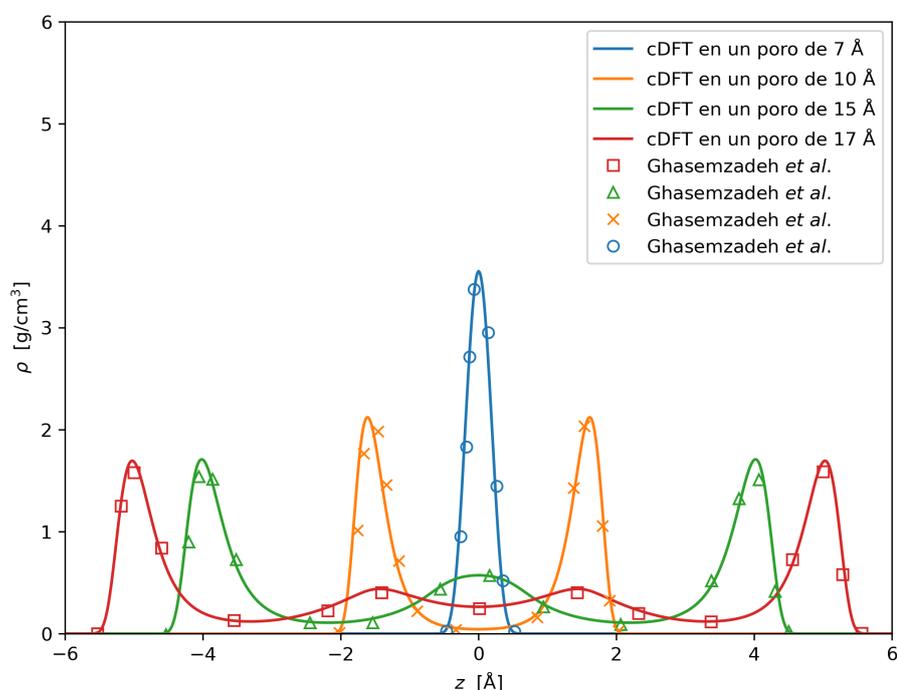


Figura 5.2.14: Comparación de perfiles de densidades del metano a 303.15 K y 40 MPa mediante GCMC y cDFT en diferentes tamaños de poros. Símbolos representan datos obtenidos mediante GCMC por Ghasemzadeh *et al.* [69]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

En la Figura 5.2.14 se puede observar el buen acuerdo entre ambos modelos. Al igual que para el caso del hidrógeno, puede observarse cómo a medida que disminuye el tamaño de poro, aumenta la adsorción de metano.

Luego, se calcularon isothermas de adsorción y se compararon con diferentes resultados experimentales realizados a diferentes temperaturas en diversos sólidos. La Figura 5.2.15 muestra las isothermas de adsorción en exceso del metano en los sólidos carbonosos: AC AX-21, AC K02 y AC Norit R1 Extra [65]. Las isothermas de adsorción en exceso se definen como la diferencia entre la cantidad total gas adsorbido menos la cantidad de gas que estaría presente en el mismo volumen a una densidad igual a la del fluido puro [79]. Fueron determinadas mediante la ecuación (5.2.3).

$$N_{Exceso} = N_{Total} - V_{ads} \cdot \rho_{bulk} \quad (5.2.3)$$

Donde, V_{ads} es el volumen del adsorbato en la fase adsorbida determinado mediante el código FeO_s y ρ_{bulk} es la densidad en el seno del fluido [80]. Para realizar las comparaciones se emplearon los valores de superficie específica y diámetros reportados por Liang *et al.* [65].

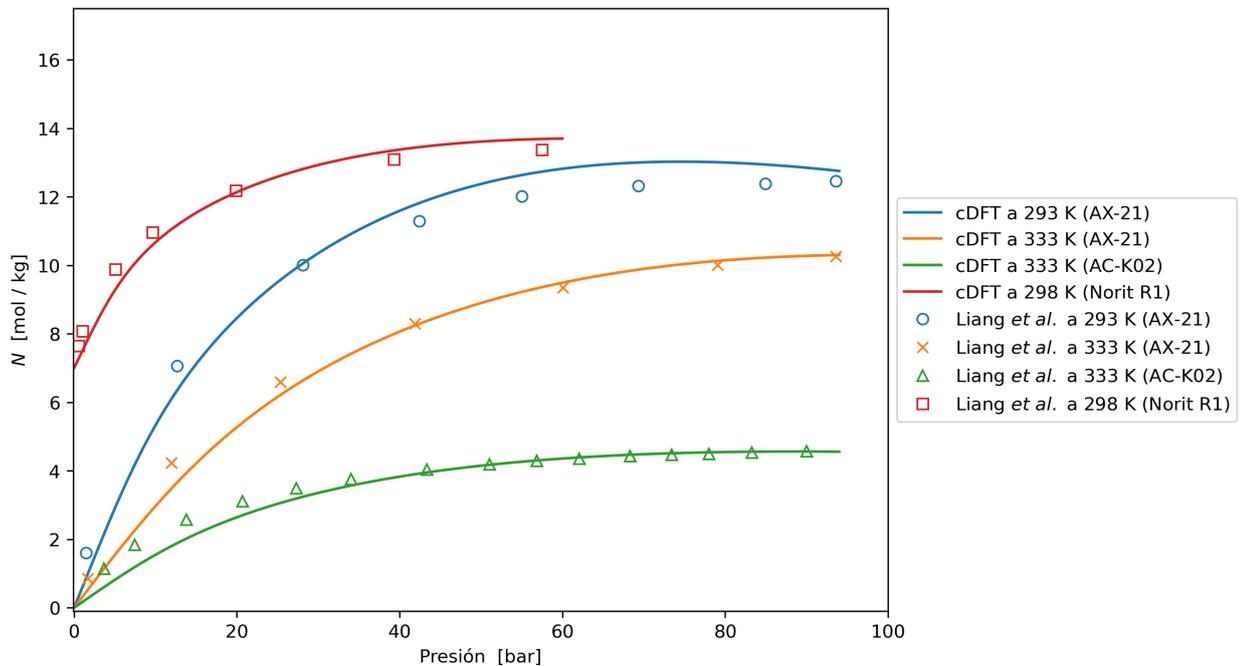


Figura 5.2.15: Comparación de isothermas de adsorción en exceso experimentales y simuladas mediante cDFT para CH_4 . Símbolos representan datos experimentales de Liang *et al.* [65]. Líneas sólidas representan resultados obtenidos mediante cDFT.

Para el sólido AX-21 puede observarse cómo, a medida que aumenta la temperatura, disminuye la adsorción. Para mejorar la claridad del gráfico, la adsorción en el sólido Norit R1 Extra fue desplazada verticalmente 7 unidades. Este sólido fue ajustado modificando el parámetro energético a $\varepsilon_{ss}/k_B = 36$ K.

En general se puede observar una muy buena congruencia con los datos experimentales reportados por Liang *et al.*, aunque existen ciertas discrepancias a bajas presiones, esto puede deberse a la ausencia de una distribución de tamaños de poros en el modelo, como se explicó anteriormente.

El mismo estudio se realizó para el dióxido de carbono. Los resultados de los perfiles de densidad reportados por Chapman *et al.* [35] obtenidos a través de GCMC, fueron comparados con los resultados obtenidos mediante cDFT. Al igual que en los casos anteriores, se puede ver la excelente similitud entre ambos métodos en la Figura 5.2.16.

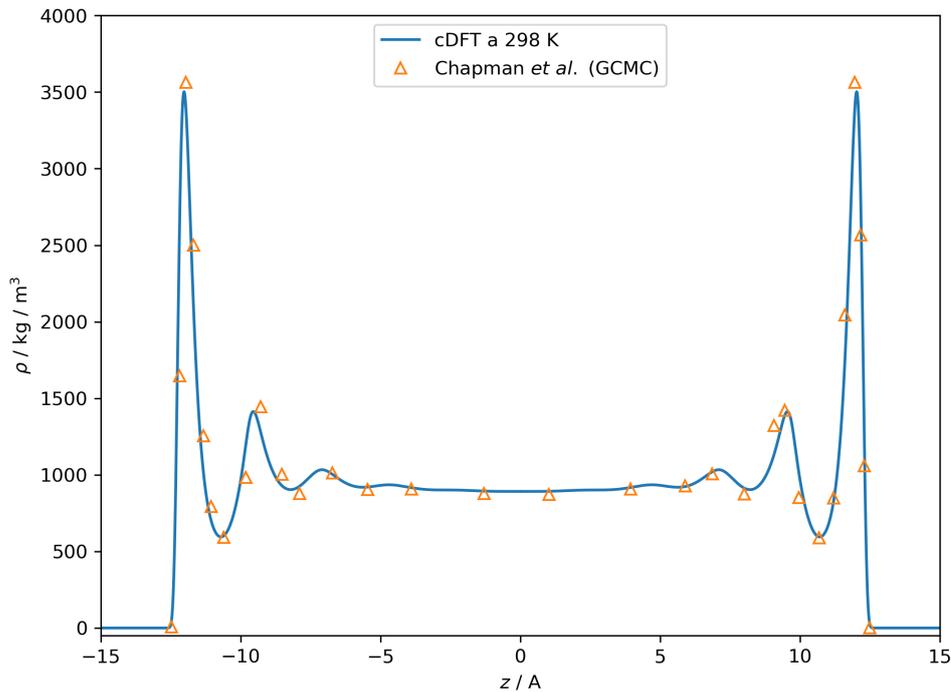


Figura 5.2.16: Comparación de perfiles de densidades del dióxido de carbono a 298.15 K y 10 MPa mediante GCMC y cDFT en un poro de 30 Å. Triángulos representan datos obtenidos mediante GCMC por Chapman *et al.* [35]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

La comparación con la adsorción real se realizó utilizando los resultados de Liang *et al.* [65]. En el artículo de Liang *et al.* el parámetro energético fue acomodado

para ajustar los datos experimentales de Gasem *et al.* [81] y Dreisbach *et al.* [82]. Por otra parte, en el modelo cDFT empleado en este trabajo no se ajustaron parámetros para el CO₂. Esto fue realizado para los sólidos AC Calgon F400 y AC Norit R1 Extra, los resultados se muestran en la Figura 5.2.17, para mejorar la claridad del gráfico las curvas se desplazaron verticalmente.

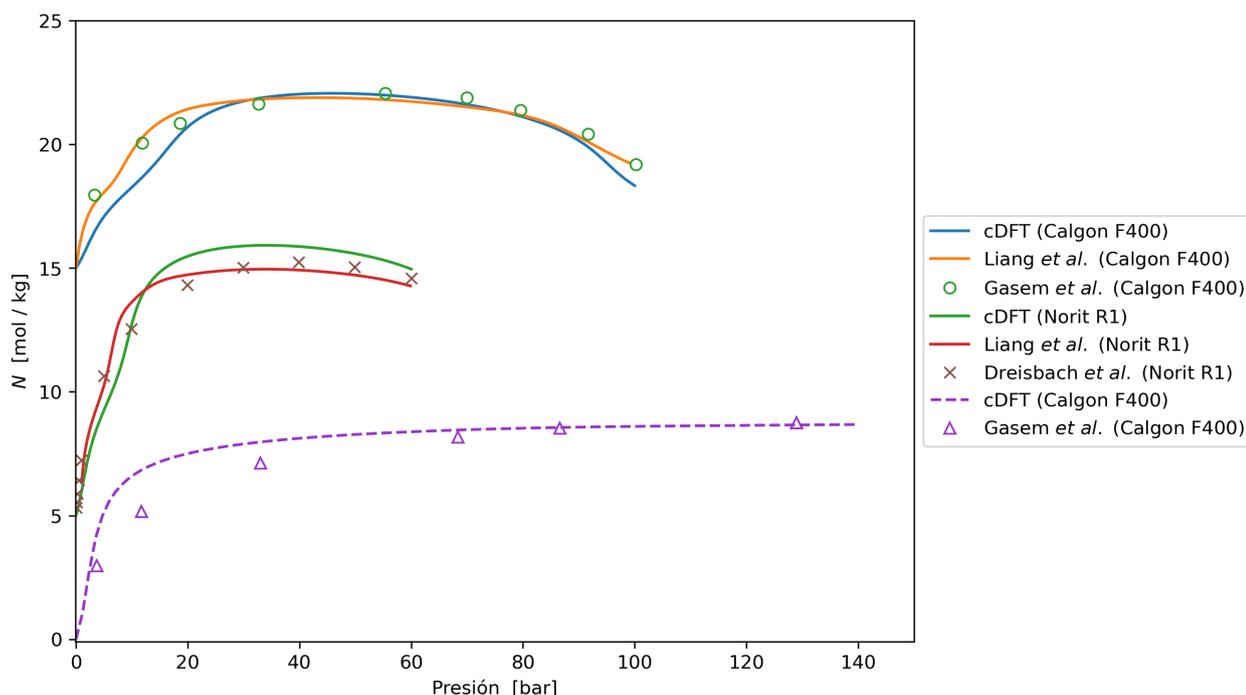


Figura 5.2.17: Comparación de isothermas de adsorción en exceso experimentales y simuladas mediante cDFT para CO₂. Símbolos representan datos experimentales de Dreisbach *et al.* y Gasem *et al.* [82, 81]. Líneas sólidas representan isothermas en exceso. Líneas punteadas representan isothermas de adsorción total.

Mientras que las dos curvas superiores son isothermas de adsorción en exceso, la línea punteada es una isoterma de adsorción total. Esta curva se determinó empleando el valor de superficie específica reportada por Gasem *et al.* y, debido a que no se reportó un tamaño medio de poros, se ajustó a un poro de 12 Å.

Si bien para determinar ambas curvas en exceso se emplearon los valores de tamaño medio de poros y superficie específica reportados por Liang *et al.*, existe una diferencia entre sus resultados y los obtenidos mediante cDFT. Esto puede deberse a que, como se mencionó anteriormente, el sólido no fue ajustado a los datos experimentales y se mantuvo como un sólido carbonoso ideal. Por otra parte, al igual que en los casos anteriores, en todas las curvas se observan discrepancias entre los resultados a bajas presiones.

Para el caso del nitrógeno se continuó el mismo procedimiento, comparando perfiles de densidad determinados mediante cDFT con perfiles de densidad obtenidos mediante GCMC. En la Figura 5.2.18 se muestra la buena concordancia entre ambos métodos, al igual que en los casos anteriores.

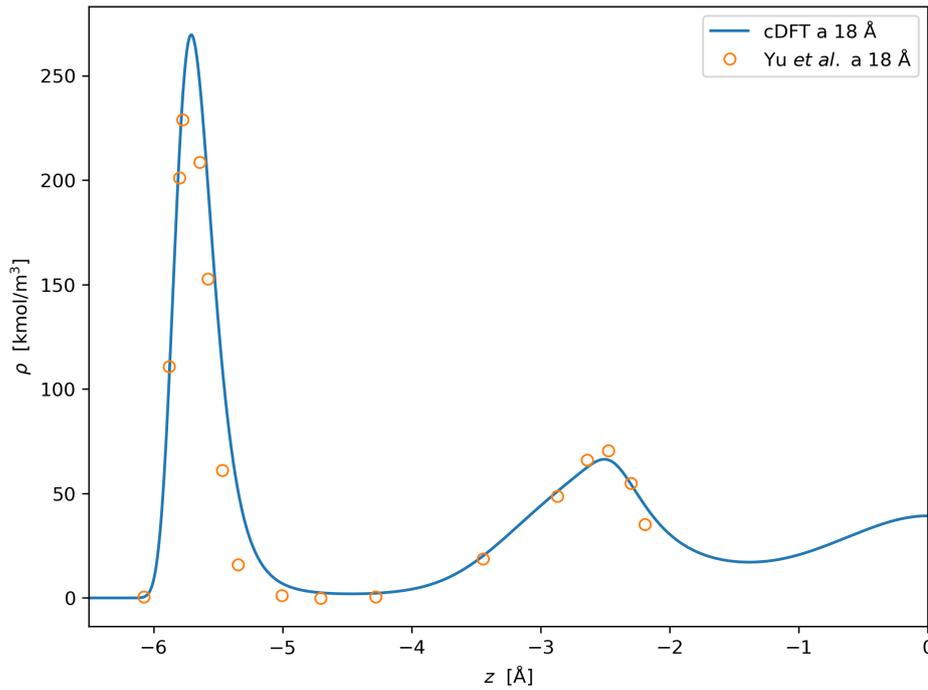


Figura 5.2.18: Comparación de perfiles de densidades del nitrógeno a 77 K y 1 atm mediante GCMC y cDFT en un poro de 18 Å. Círculos representan datos obtenidos mediante GCMC por Yu *et al.* [83] Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

Esta vez, se ajustaron los parámetros energéticos de diferentes sólidos para determinar las isothermas de adsorción del N_2 . Es importante mencionar que para los demás parámetros se emplearon los valores reportados por Liang *et al.* y sólo se modificó el parámetro energético.

Al igual que en el caso del CO_2 las dos curvas superiores son de adsorción en exceso, mientras que la línea punteada es una adsorción total. Esta curva se determinó empleando el valor de superficie específica reportada por Gasem *et al.* donde, debido a que no se reportó ningún valor medio de poros, el tamaño de poro se ajustó en 9.5 Å. Para mejorar la claridad del gráfico las curvas de la Figura 5.2.19 se desplazaron verticalmente.

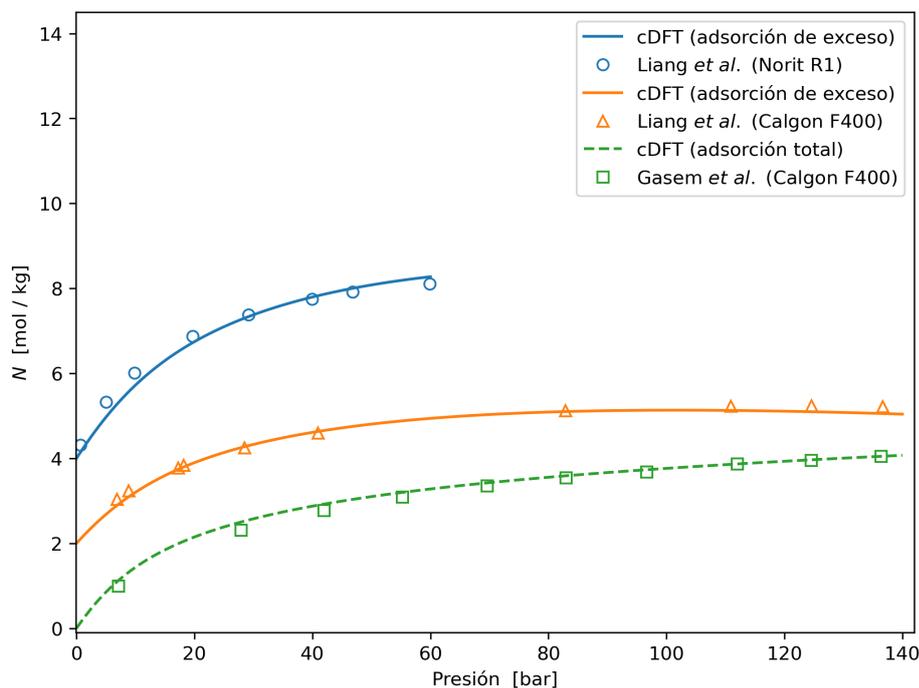


Figura 5.2.19: Comparación de isotermas de adsorción en exceso experimentales y simuladas mediante cDFT para N₂. Símbolos representan datos experimentales de Liang *et al.* y Gasem *et al.* [65, 81]. Líneas sólidas representan isotermas en exceso. Líneas punteadas representan isotermas de adsorción total.

Es interesante observar que para el caso del nitrógeno disminuyeron las discrepancias a bajas presiones entre los resultados, esto puede atribuirse al ajuste realizado para el parámetro energético de los sólidos.

5.3. Adsorción de mezclas binarias

Una vez demostrada la capacidad del modelo para modelar con precisión las adsorciones de los compuestos puros, se modelaron las adsorciones de las mezclas binarias H₂-CH₄, H₂-N₂ y H₂-CO₂,

En primera instancia se modelaron las curvas de fase de equilibrio para la mezcla H₂-CH₄ a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos se ajustaron con el coeficiente binario k_{ij} y se compararon con datos experimentales obtenidos de Kobayashi *et al.* [84].

En la Figura 5.3.1 puede observarse la buena congruencia entre los resultados, particularmente a mayores temperaturas.

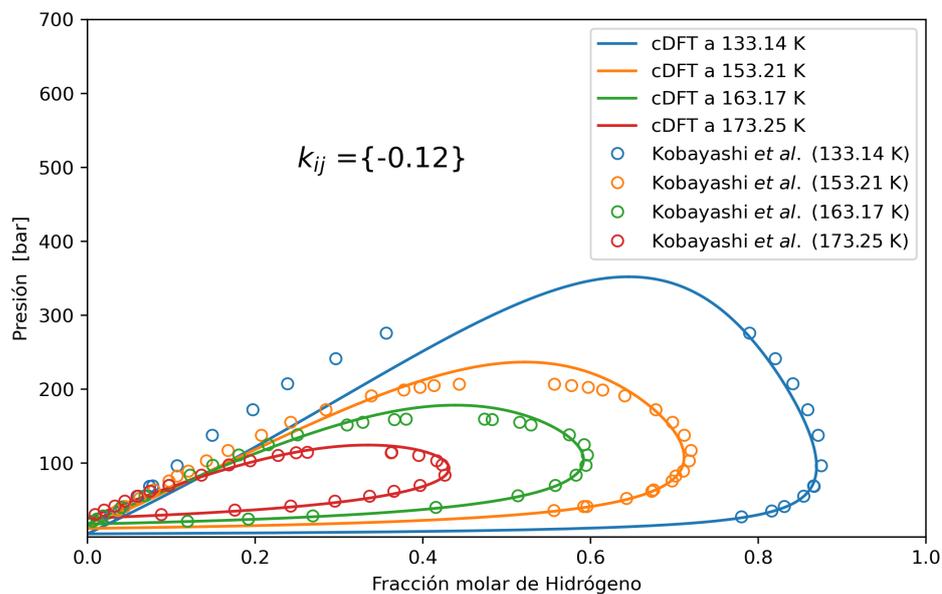


Figura 5.3.1: Diagrama isotérmico de equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria $\text{H}_2\text{-CH}_4$ a diferentes temperaturas. Círculos representan datos experimentales de Kobayashi *et al.* [84]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

Es importante señalar que el coeficiente binario ajustado no es una función, sino que permanece constante con respecto a la temperatura. Por tanto, un interesante trabajo futuro es incorporar un ajuste polinómico al modelo.

Luego, se modelaron los perfiles de densidad de la mezcla a diferentes presiones evaluando los aportes individuales de cada compuesto. Para apreciar el fenómeno de adsorción, se seleccionó un tamaño de poros representativo de 15 \AA . Debido a que las impurezas se consideran en una concentración baja en relación con el hidrógeno, y con el fin de obtener una muestra representativa, se modeló la mezcla con una composición molar de 0.9 de hidrógeno y 0.1 de metano.

En la Figura 5.3.2, se puede apreciar que el modelo predice correctamente el aumento de densidad de los fluidos confinados con el aumento de la presión. Así mismo, se observa que el poro carbonoso muestra una mayor afinidad por el metano, tal como indica la literatura [85].

Según Fletcher *et al.* [86], esta mayor afinidad de los sólidos porosos por el metano está influenciada por múltiples factores, incluyendo el tamaño de los poros y la magnitud de las fuerzas intermoleculares. El rango óptimo de tamaño de poro para la adsorción de hidrógeno es de $5\text{-}7 \text{ \AA}$ [87], mientras que para el metano es de

11.4 Å [31], lo cual es más cercano al tamaño de poro utilizado. De igual forma, la adsorción del metano es favorecida por sus mayores fuerzas intermoleculares en comparación con el hidrógeno [88]. Ambos factores podrían explicar la mayor afinidad por el metano observada.

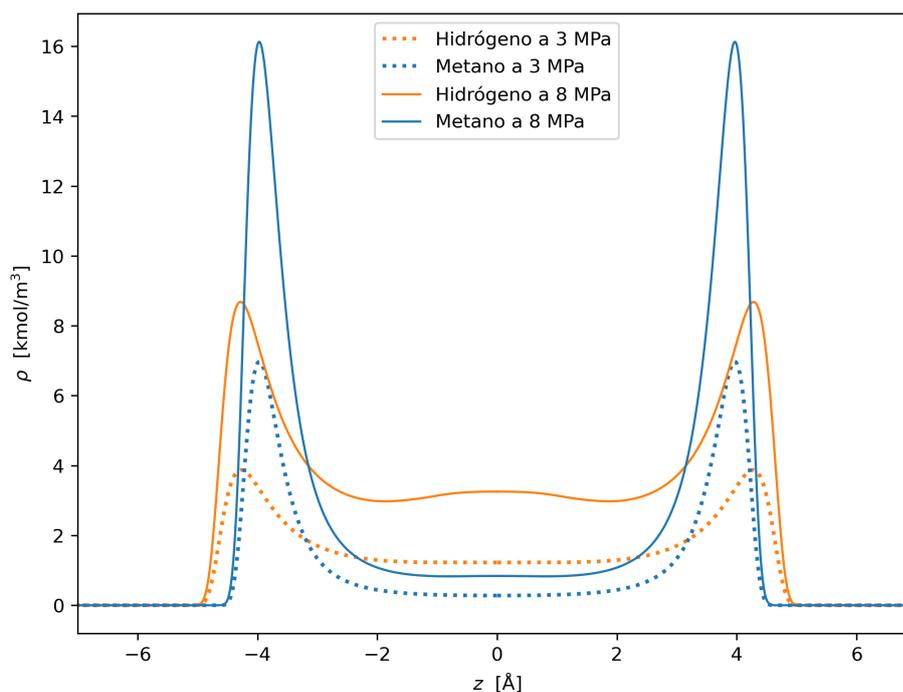


Figura 5.3.2: Perfiles de densidad de la mezcla H_2-CH_4 en un poro de 15 Å a 330 K y a diferentes presiones.

Esta mayor afinidad también puede observarse en las isotermas de adsorción de la Figura 5.3.3. Al igual que en los perfiles de densidad, las isotermas absolutas de coadsorción se separaron en las contribuciones de cada compuesto. La composición se mantuvo idéntica al caso anterior, mientras que las temperaturas se escogieron de manera que fueran superiores a las utilizadas en el diagrama de equilibrio binario para asegurar un buen ajuste, además de asegurar la fase gaseosa de los compuestos.

A 200 K se puede observar que la mayor contribución a la isoterma total proviene del metano, este alcanza una planicie alrededor de los 100 bar mientras que el hidrógeno se adsorbe de forma constante. Por otra parte, la misma tendencia puede observarse a 280 K, pero para este caso, la adsorción del hidrógeno es más favorable, en comparación con la obtenida a 200 K y presiones superiores a 30 bar, observándose una menor selectividad para el metano.

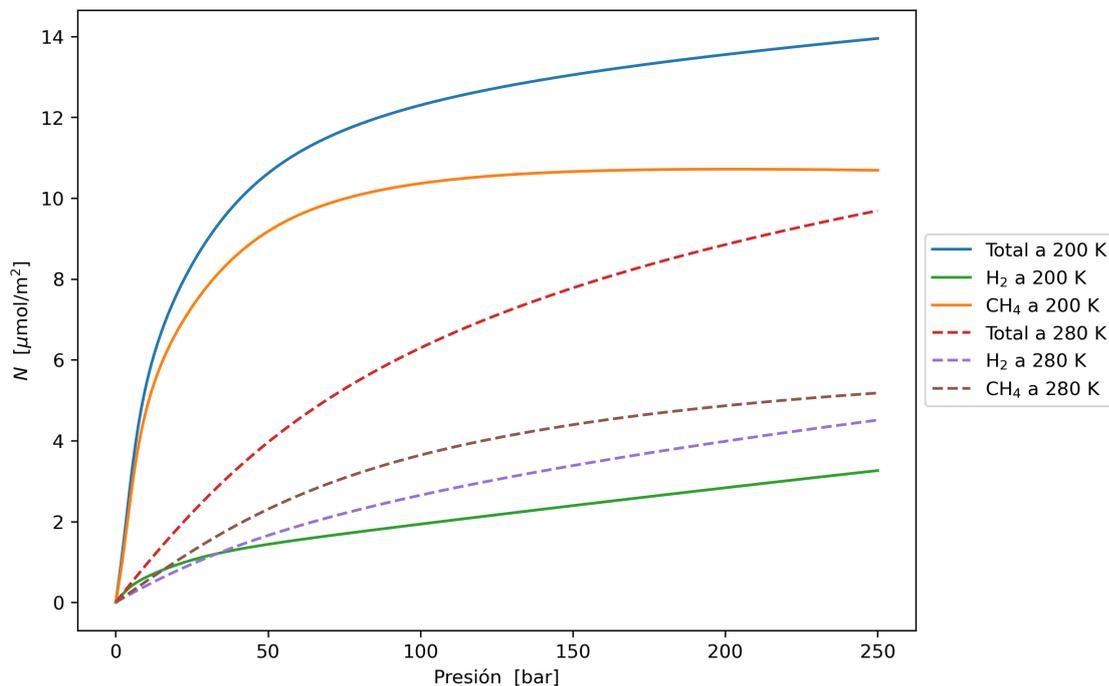


Figura 5.3.3: Isotermas de adsorción de la mezcla H₂-CH₄ en un poro de 15 Å a diferentes temperaturas.

Ambos comportamientos pueden entenderse examinando los calores de adsorción isostéricos. El calor de adsorción isostérico, q_{st} se define como la diferencia entre la entalpía de las moléculas de adsorbato en el seno del fluido y la entalpía de las moléculas adsorbidas en superficie [89]. Esta magnitud es positiva, y su negativo se conoce como entalpía de adsorción isostérica, que corresponde al calor liberado cuando el adsorbato se une a la superficie [90]. Un mayor valor del calor de adsorción isostérico indica que más especies se adsorberán a una presión y temperatura determinadas para un par adsorbato-adsorbente específico [90].

En el caso de la mezcla H₂-CH₄, el calor de adsorción isostérico del metano en sólidos carbonosos tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura [91], como puede observarse en la Figura 5.3.4, de igual forma, puede observarse cómo a medida que aumenta la cantidad adsorbida de metano, disminuyen los calores de adsorción isostéricos.

Por otra parte, en la adsorción de hidrógeno se observa el efecto contrario, los calores de adsorción isostéricos tienden a aumentar con la temperatura y la cantidad adsorbida [92, 93], como se muestra en la Figura 5.3.5.

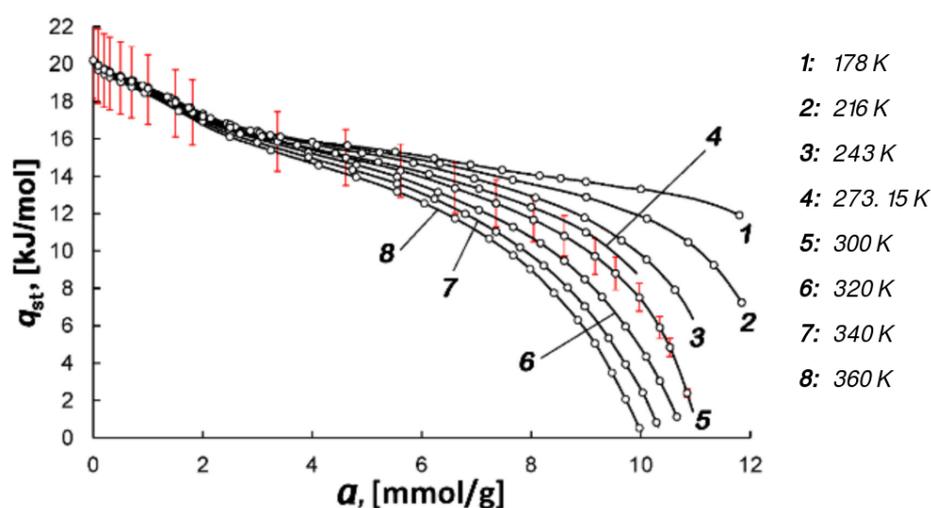


Figura 5.3.4: Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de metano en sólidos carbonosos [91].

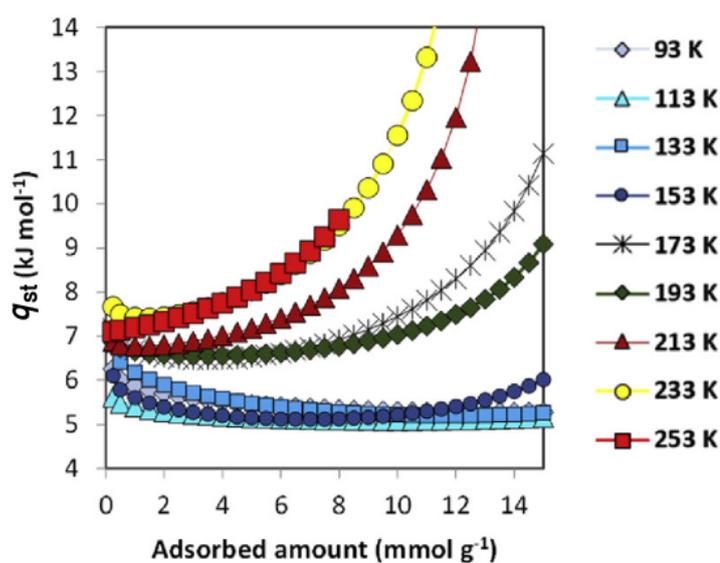


Figura 5.3.5: Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de hidrógeno en sólidos carbonosos [93].

Este comportamiento podría deberse a un aumento en las interacciones laterales entre las moléculas de hidrógeno a medida que aumenta la temperatura de adsorción, resultando en una adsorción cooperativa y un mayor calor de adsorción isostérico para el hidrógeno [90].

Este fenómeno del hidrógeno, junto con la disminución del calor de adsorción isostérico del metano, puede explicar la menor selectividad del metano y la mayor

adsorción de hidrógeno observada en la isoterma de 280 K en la Figura 5.3.3.

Sin embargo, dado que la dependencia del calor de adsorción isostérico con la temperatura, a su vez, depende del sólido de adsorción, conviene realizar un estudio futuro donde se determinen directamente los calores isostéricos de adsorción utilizando cDFT, con el fin de obtener una mejor comprensión de estos fenómenos.

De igual forma, sería beneficioso comparar los resultados de este estudio con datos experimentales, sin embargo, en la literatura existe información limitada con respecto a la coadsorción de las mezclas binarias bajo estudio.

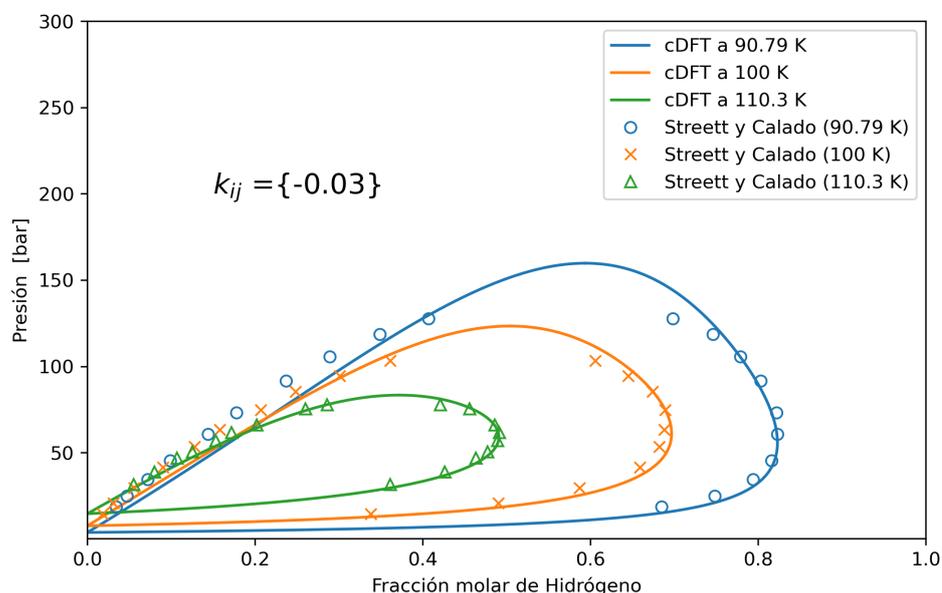


Figura 5.3.6: Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria H_2-N_2 a diferentes temperaturas. Círculos representan datos experimentales de Streett y Calado [94]. Línea representa resultados obtenidos mediante cDFT.

El mismo enfoque se utilizó para estudiar la adsorción de la mezcla H_2-N_2 . Al igual que en el caso anterior se obtuvieron diagramas de equilibrio líquido-vapor y se compararon con resultados experimentales, ajustando un coeficiente de interacción binaria. Esto se muestra en la Figura 5.3.6.

Se puede observar la buena congruencia entre los resultados del modelo y los datos experimentales, particularmente a altas temperaturas. El ajuste utilizado fue el mismo que para el caso anterior, por lo tanto k_{ij} es constante con la temperatura.

Los perfiles de densidad obtenidos se muestran en la Figura 5.3.7. La composición se mantuvo idéntica al caso anterior. Se puede observar una mayor afinidad de los

poros por las moléculas de nitrógeno, algo también encontrado en literatura [95].

Al igual que en el caso anterior, esto puede ser explicado analizando los tamaños de poros óptimos para la adsorción de cada componente. El rango óptimo para el hidrógeno es de 5-7 Å [87], mientras que para el nitrógeno es de 10-13 Å [96]. De igual forma, la adsorción del nitrógeno es favorecida por sus mayores fuerzas intermoleculares en comparación con el hidrógeno [97].

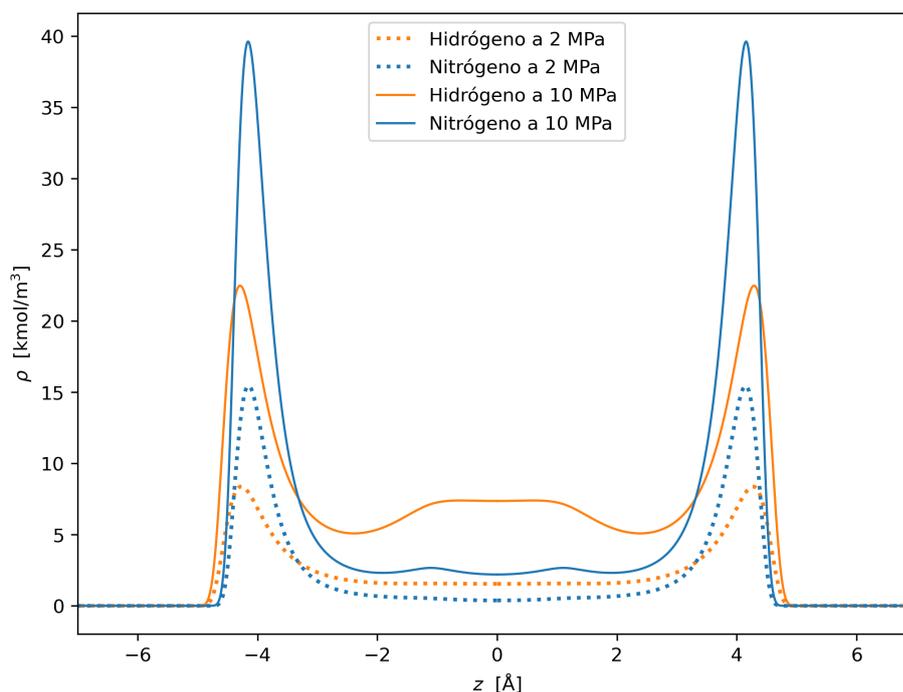


Figura 5.3.7: Perfiles de densidad de la mezcla H_2-N_2 en un poro de 15 Å a 210 K y a diferentes presiones.

La Figura 5.3.8 muestra las isothermas de adsorción obtenidas para la mezcla con nitrógeno. Las temperaturas escogidas son superiores a las utilizadas en el diagrama de equilibrio binario para garantizar un buen ajuste.

Se puede observar un comportamiento similar a la mezcla anterior, debido a que al igual que para el metano, el calor de adsorción isostérico del nitrógeno tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura [98, 99]. Esto se puede observar en la Figura 5.3.9.

Por otra parte, como se comentó anteriormente el calor de adsorción isostérico del hidrógeno aumenta con la temperatura. Por lo tanto, ambos fenómenos resultan en la disminución de la selectividad del nitrógeno, permitiendo la adsorción de

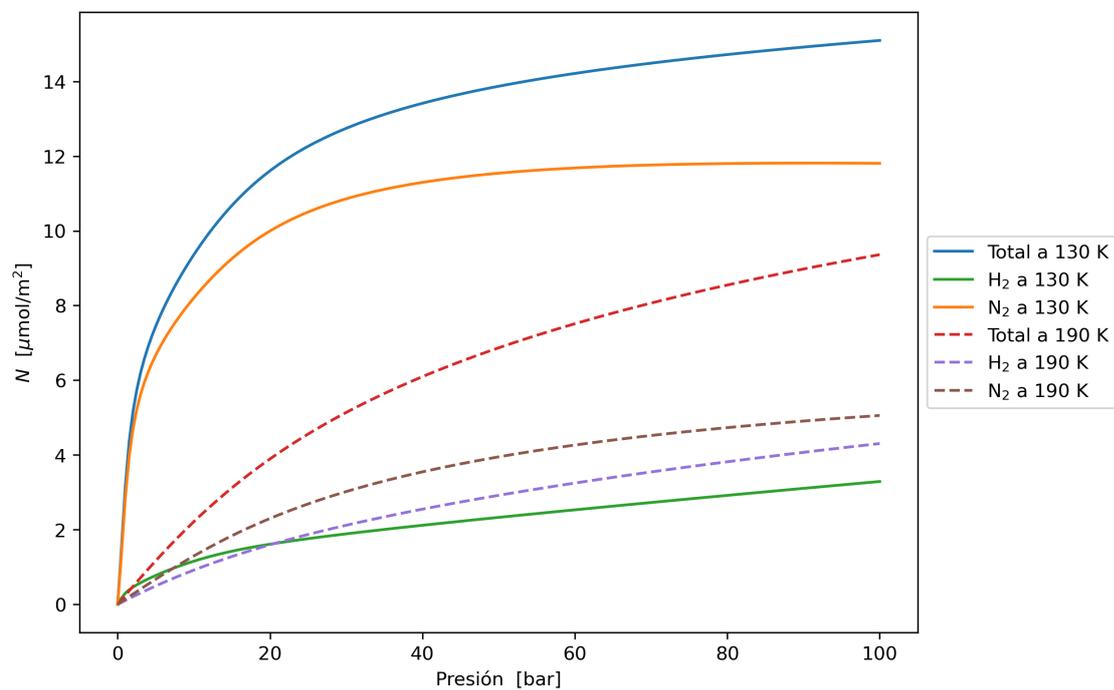


Figura 5.3.8: Isothermas de adsorción de la mezcla $\text{H}_2\text{-N}_2$ en un poro de 15 \AA a diferentes temperaturas.

más hidrógeno en la isoterma de 190 K de a Figura 5.3.8. Para la mezcla $\text{H}_2\text{-N}_2$ se recomiendan las mismas observaciones realizadas para el caso anterior.

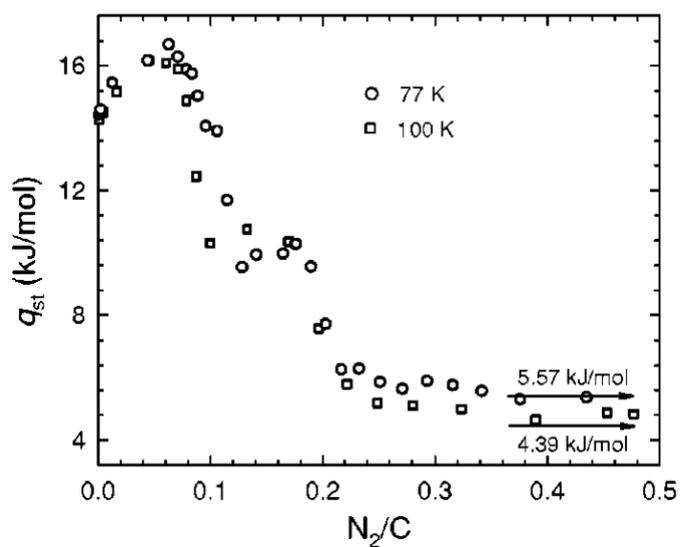


Figura 5.3.9: Calores de adsorción isotéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de nitrógeno en sólidos carbonosos [98].

Finalmente, se estudió la mezcla $\text{H}_2\text{-CO}_2$ siguiendo el mismo procedimiento anterior. Las curvas de equilibrio pueden observarse en la Figura 5.3.10 junto con los resultados experimentales de Alanazi *et al.* y Foster *et al.* [56, 100], obteniéndose una buena concordancia entre los resultados.

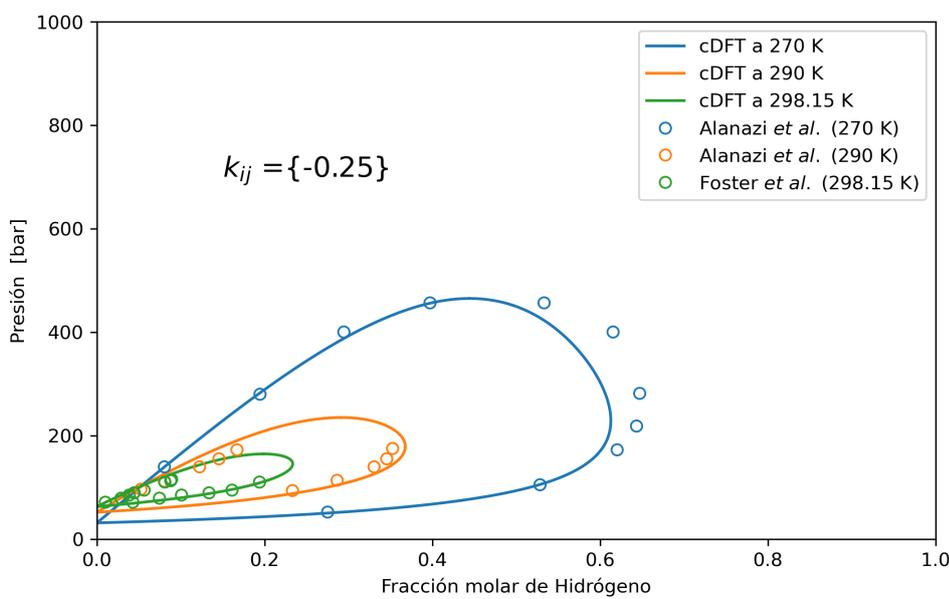


Figura 5.3.10: Diagrama isotérmico de equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria $\text{H}_2\text{-CO}_2$ a diferentes temperaturas. Círculos representan datos experimentales de Alanazi *et al.* y Foster *et al.* [56, 100]. Línea sólida representa resultados obtenidos mediante cDFT.

Posteriormente se obtuvieron los perfiles de densidad a diferentes presiones, donde la composición se mantuvo igual a los casos anteriores. Como se muestra en la Figura 5.3.11, la tendencia observada en los perfiles anteriores es consistente, indicando una mayor afinidad del poro carbonoso por el dióxido de carbono. Al igual que en los casos anteriores, esto puede deberse a que el tamaño de poro óptimo para la adsorción de dióxido de carbono se encuentra entre 10 y 20 Å [101], lo cual es cercano al tamaño de poros usado. De igual forma, la adsorción del dióxido de carbono es favorecida por sus mayores fuerzas intermoleculares en comparación con el hidrógeno [97].

Similarmente, esta afinidad puede observarse en las isotermas de la Figura 5.3.12. Al igual que para los casos anteriores la mayor contribución a las adsorciones totales se deben al compuesto secundario, en este caso dióxido de carbono. En esta figura la presión reportada se limitó para asegurar la fase gaseosa de los componentes.

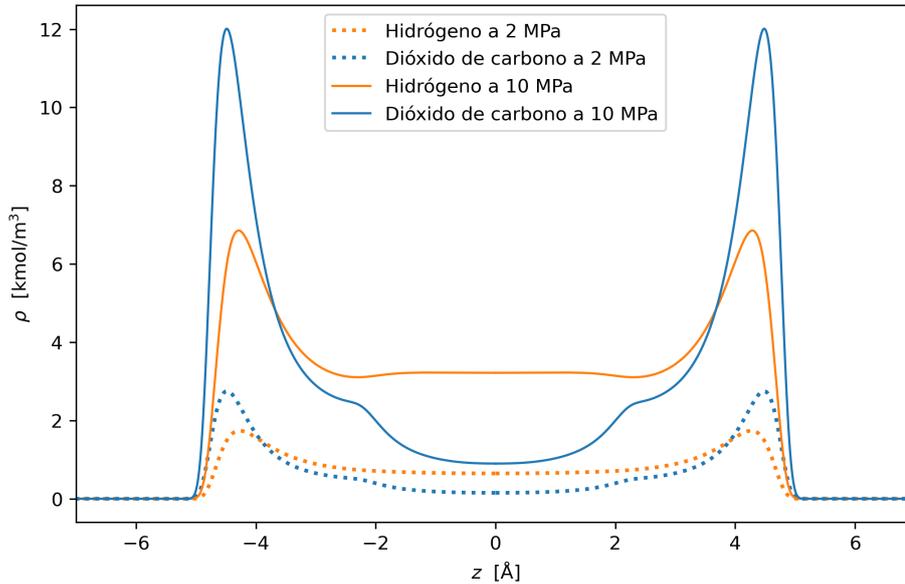


Figura 5.3.11: Perfiles de densidad de la mezcla $\text{H}_2\text{-CO}_2$ en un poro de 15 \AA a 400 K y a diferentes presiones.

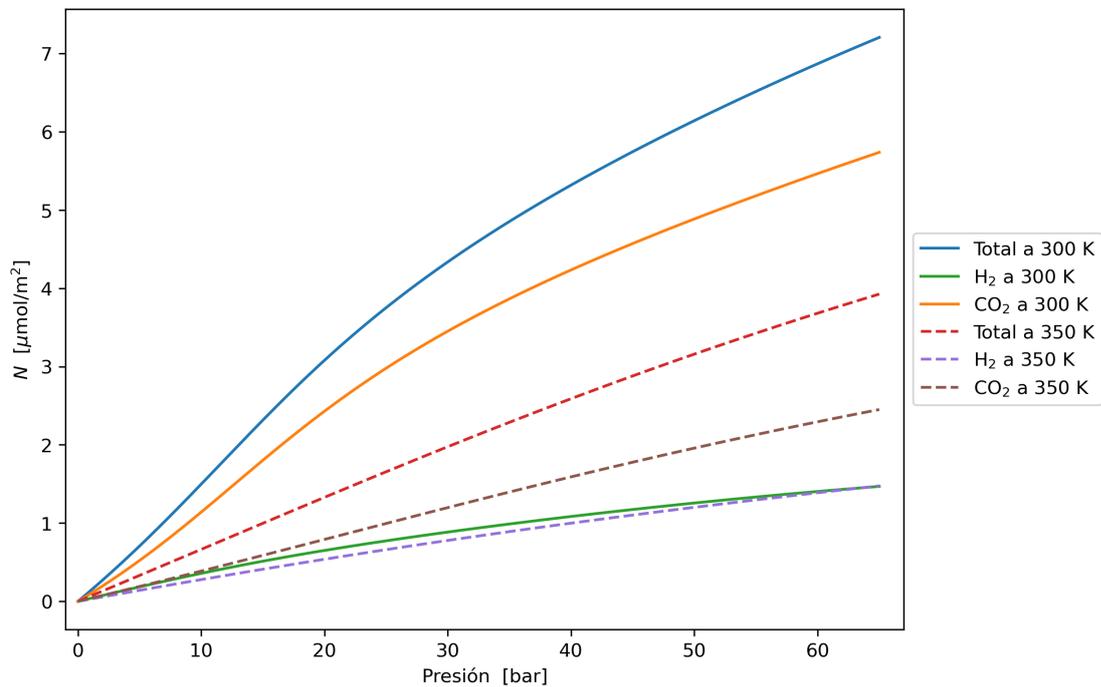


Figura 5.3.12: Isothermas de adsorción de la mezcla $\text{H}_2\text{-CO}_2$ en un poro de 15 \AA a diferentes temperaturas.

Si observamos las contribuciones del dióxido de carbono a las curvas de adsorción totales, podemos notar que no presenta las planicies observadas en los casos

anteriores, esto puede deberse a que la saturación se alcanza a una mayor presión. En la Figura 5.3.12 se observa una tendencia a adsorberse más hidrógeno a temperaturas más altas, particularmente a 65 bar. Esto puede explicarse al examinar la dependencia de los calores de adsorción isostéricos con la temperatura. Según se observa en la Figura 5.3.13, el calor de adsorción isostérico del dióxido de carbono tiende a disminuir con la temperatura [102, 103], mientras que el calor de adsorción isostérico del hidrógeno aumenta con la temperatura [93]. Por lo tanto, ambos fenómenos contribuyen a este comportamiento.

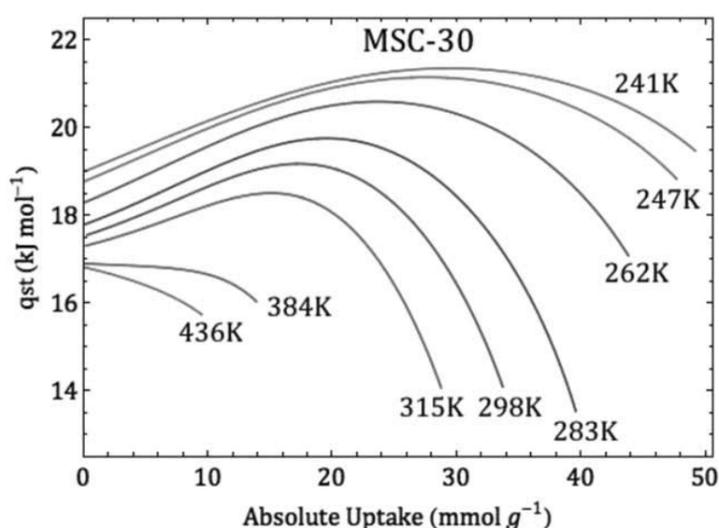


Figura 5.3.13: Calores de adsorción isostéricos a diferentes temperaturas para la adsorción de dióxido de carbono en sólidos carbonosos [103].

Sin embargo, la mejora en la selectividad del hidrógeno con la temperatura se encuentra disminuida en comparación con los casos anteriores, alcanzándose adsorciones similares de hidrógeno recién a los 65 bar para cada isoterma. Esta situación puede deberse a que el dióxido de carbono presenta una mayor afinidad por los poros carbonosos que el metano, el nitrógeno o el hidrógeno [97]. Por lo tanto, el efecto antes descrito se ve disminuido.

Como se discutió anteriormente, resulta interesante estudiar en mayor profundidad la dependencia de los calores isostéricos a través de la utilización del modelo cDFT para obtener una comprensión más profunda de este fenómeno.

Además, se recomienda incorporar correcciones cuánticas para mejorar el ajuste del modelo a temperaturas criogénicas. Esto se puede lograr utilizando la ecuación

de estado SAFT-VRq-Mie [78] junto con un funcional cDFT adecuado.

En términos del adsorbente sólido, el trabajo futuro debe apuntar a incorporar una función que tenga en cuenta la distribución real del tamaño de poro de los sólidos microporosos, proporcionando así una representación más precisa del adsorbente en el modelo. En este sentido, se pueden incluir geometrías de poros adicionales, como poros cilíndricos o 3D, para simular la adsorción en sólidos cristalinos, como estructuras metal-orgánicas (MOF).

Capítulo 6

Conclusión

En este trabajo se implementó la teoría del funcional de la densidad clásica para el estudio de la adsorción de hidrógeno y sus mezclas binarias con metano, nitrógeno y dióxido de carbono en sólidos microporosos carbonosos. Esta implementación permite el uso de los parámetros moleculares de la ecuación de estado PC-SAFT y se reduce a los resultados de gas libre en el seno del fluido.

El sólido adsorbente se modeló con una geometría de poro en forma de hendidura, donde los parámetros σ_{ss} y ε_{ss} fueron seleccionados para caracterizar una superficie carbonosa. El tamaño medio de poros se mantuvo dentro del rango de microporos.

Se demostró que este enfoque es eficaz para calcular perfiles de densidad e isothermas de adsorción tanto para compuestos puros como para mezclas binarias, modelando correctamente los efectos de la temperatura, la presión y el tamaño medio de poros en la adsorción.

En general se observó que la adsorción mejora a medida que disminuye la temperatura, tal como indica la literatura [72]. A medida que la presión aumenta, la adsorción mejora hasta cierto punto de saturación donde se forman planicies. En cuanto al tamaño medio de poros, en general, a medida que disminuye el tamaño mejora la adsorción, sin embargo, existe un punto donde eventualmente comienzan a existir problemas de transporte en el poro.

La comparación de los resultados muestra las notables capacidades predictivas del modelo cDFT para sistemas de componentes puros. Observándose una excelente concordancia entre los resultados modelados y los datos de isothermas

experimentales a diferentes condiciones, al igual que con los perfiles de densidad obtenidos mediante modelización con GCMC.

Para representar la adsorción de mezclas binarias con precisión, se utilizó un parámetro de interacción binaria constante, que ajustó datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. Los resultados de mezclas no pudieron ser validados debido a la falta de literatura disponible y deben formar parte de un trabajo de validación futuro. De igual forma, estos resultados mostraron una interesante dependencia de los calores isostéricos de cada compuesto y justifican un estudio más profundo con el fin de obtener una mejor comprensión de este fenómeno.

Es importante señalar que los resultados de adsorción se obtuvieron utilizando un tamaño medio de poros. Sin embargo, en la realidad los materiales porosos tienen distribuciones de tamaños de poro que afectan la adsorción de gases. La consideración de una distribución de tamaños de poro puede mejorar aún más la precisión del modelo. Además, esta implementación se puede ampliar para incluir otras geometrías de poros, como poros cilíndricos o 3D.

Para mejorar la precisión del modelo a temperaturas criogénicas, es recomendable implementar correcciones cuánticas utilizando la ecuación de estado SAFT-VRq-Mie [78] junto con un funcional cDFT apropiado.

Finalmente, los prometedores resultados obtenidos demuestran el interesante potencial del modelo como herramienta para caracterizar sólidos adsorbentes reales y, posteriormente, predecir el comportamiento de adsorción de una amplia gama de gases dentro del mismo material.

El uso del código FeO_s para la aplicación de cDFT acoplada a PC-SAFT proporcionó una poderosa herramienta para el análisis de sistemas de fluidos complejos confinados. Los resultados y métodos de este estudio pueden servir como una buena base para el diseño y optimización de sistemas de separación y almacenamiento de gases.

Bibliografía

- [1] M. Allen, M. Babiker, Y. Chen, and H. de Coninck, *IPCC SR15: Summary for Policymakers*, pp. 11–23. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018.
- [2] A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, K. Edlmann, N. Heinemann, and J. Yang, “Thermodynamic and transport properties of hydrogen containing streams,” *Scientific data*, vol. 7, pp. 222–231, 2020.
- [3] A. Fomkin, A. Pribylov, I. Men’shchikov, A. Shkolin, O. Aksyutin, A. Ishkov, K. Romanov, and E. Khozina, “Adsorption-based hydrogen storage in activated carbons and model carbon structures,” *Reactions*, vol. 2, pp. 209–226, 2021.
- [4] S. Niaz, T. Manzoor, and A. H. Pandith, “Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 457–469, 2015.
- [5] J. Graetz, “Metastable metal hydrides for hydrogen storage,” *Materials Science*, vol. 2012, pp. 59–64, 2012.
- [6] Q.-L. Zhu and Q. Xu, “Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage,” *Energy and Environmental Science*, vol. 8, pp. 478–512, 2015.
- [7] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, “Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 2304–2310, 2008.
- [8] D. R. Leiva, H. C. d. A. Costa, J. Huot, T. S. Pinheiro, A. M. Jorge Junior, T. T. Ishikawa, and W. J. Botta Filho, “Magnesium-nickel alloy for hydrogen storage produced by melt spinning followed by cold rolling,” *Materials Research*, vol. 15, pp. 187–201, 2012.
- [9] S. Alexandrou and J. P. Cook, “Silicon fuel: A hydrogen storage material,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 1627–1633, 2021.
- [10] L. Zhang, M. Allendorf, R. Balderas Xicohténcatl, D. Broom, G. Fanourgakis, G. Froudakis, T. Genett, K. Hurst, S. Ling, C. Milanese, P. Parilla, D. Pontiroli, M. Ricco, S. Shulda, V. Stavila, T. Steriotis, C. Webb,

- M. Witman, and M. Hirscher, “Fundamentals of hydrogen storage in nanoporous materials,” *Progress in Energy*, vol. 4, pp. 374–383, 2022.
- [11] S.-Y. Lee, J.-H. Lee, Y.-H. Kim, J.-W. Kim, K.-J. Lee, and S.-J. Park, “Recent progress using solid-state materials for hydrogen storage: A short review,” *Processes*, vol. 10, pp. 304–316, 2022.
- [12] O. Üner, “Hydrogen storage capacity and methylene blue adsorption performance of activated carbon produced from arundo donax,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 237, pp. 121–135, 2019.
- [13] Y. Feng, J. Wang, Y. Liu, and Q. Zheng, “Adsorption equilibrium of hydrogen adsorption on activated carbon, multi-walled carbon nanotubes and graphene sheets,” *Cryogenics*, vol. 101, pp. 36–42, 2019.
- [14] M. Yahia and S. Wjihi, “Study of the hydrogen physisorption on adsorbents based on activated carbon by means of statistical physics formalism: modeling analysis and thermodynamics investigation,” *Scientific Reports*, vol. 10, pp. 161–183, 2020.
- [15] H. Cárdenas and E. A. Müller, “Molecular simulation of the adsorption and diffusion in cylindrical nanopores: Effect of shape and fluid-solid interactions,” *Molecules*, vol. 24, pp. 117–130, 2019.
- [16] D. Gao, L. Hong, J. Wang, and D. Zheng, “Molecular simulation of gas adsorption characteristics and diffusion in micropores of lignite,” *Fuel*, vol. 269, pp. 443–455, 2020.
- [17] C. Herdes, C. Petit, A. Mejia, and E. Müller, “Combined experimental, theoretical, and molecular simulation approach for the description of the fluid-phase behavior of hydrocarbon mixtures within shale rocks,” *Energy and Fuels*, vol. 32, pp. 5750–5762, 2018.
- [18] H. Wand, Z. Qu, Y. Yin, J. Bai, and B. Yu, “Review of molecular simulation method for gas adsorption/desorption and diffusion in shale matrix,” *Journal of Thermal Science*, vol. 28, pp. 1–16, 2018.
- [19] E. García-Pérez, P. Serra-Crespo, S. Hamad, F. Kapteijn, and J. Gascon, “Molecular simulation of gas adsorption and diffusion in a breathing mof using a rigid force field,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 1660–1666, 2014.
- [20] M. Heier, F. Diewald, M. Horsch, K. Langenbach, R. Müller, and H. Hasse, “Molecular dynamics study of adsorption of the lennard-jones truncated and shifted fluid on planar walls,” *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 64, pp. 386–394, 2018.
- [21] M. Heier, F. Diewald, R. Müller, K. Langenbach, and H. Hasse, “Adsorption of binary mixtures of the lennard-jones truncated and shifted fluid on planar walls,” *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 66, pp. 3722–3734, 2021.

- [22] J. F. Fatriansyah, D. Dhaneswara, M. H. Abdurrahman, F. R. Kuskendrianto, and M. B. Yusuf, "Molecular dynamics simulation of hydrogen adsorption on silica," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 478, pp. 120–134, 2019.
- [23] Q. Wang and J. K. Johnson, "Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 577–586, 1999.
- [24] C. Kessler, J. Eller, J. Gross, and N. Hansen, "Adsorption of light gases in covalent organic frameworks: comparison of classical density functional theory and grand canonical monte carlo simulations," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 324, pp. 111–126, 2021.
- [25] M. Zhou, J. Wang, J. Garcia, Y. Liu, and J. Wu, "Modeling multicomponent gas adsorption in nanoporous materials with two versions of nonlocal classical density functional theory," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, pp. 1716–1725, 2021.
- [26] Y.-X. Yu, "A novel weighted density functional theory for adsorption, fluid-solid interfacial tension, and disjoining properties of simple liquid films on planar solid surfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, pp. 247–258, 2009.
- [27] J. Fu, Y. Liu, Y. Tian, and J. Wu, "Density functional methods for fast screening of metal-organic frameworks for hydrogen storage," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 5374–5385, 2015.
- [28] S. Figueroa-Gerstenmaier, F. J. Blas, J. B. Avalos, and L. F. Vega, "Application of the fundamental measure density functional theory to the adsorption in cylindrical pores," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 830–842, 2003.
- [29] E. Sauer and J. Gross, "Classical density functional theory for liquid-fluid interfaces and confined systems: A functional for the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 4119–4135, 2017.
- [30] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, and A. V. Neimark, "Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores," *Physical Review E*, vol. 64, pp. 1160–1180, 2001.
- [31] S. Hlushak, "Heat of adsorption, adsorption stress, and optimal storage of methane in slit and cylindrical carbon pores predicted by classical density functional theory," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, pp. 872–888, 2018.
- [32] T. X. Nguyen, J.-S. Bae, Y. Wang, and S. K. Bhatia, "On the strength of the hydrogen-carbon interaction as deduced from physisorption," *Langmuir*, vol. 25, pp. 4314–4319, 2009.

- [33] Y. Liu and H. Liu, "Classical density functional theory for fluids adsorption in mofs," in *Metal-Organic Frameworks*, ch. 5, IntechOpen, 2016.
- [34] W. Chapman, K. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, "Saft: Equation-of-state solution model for associating fluids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 52, pp. 31–38, 1989.
- [35] J. Liu, S. Xi, and W. G. Chapman, "Competitive sorption of co2 with gas mixtures in nanoporous shale for enhanced gas recovery from density functional theory," *Langmuir*, vol. 35, pp. 8144–8158, 2019.
- [36] E. Sauer and J. Gross, "Prediction of adsorption isotherms and selectivities: Comparison between classical density functional theory based on the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state and ideal adsorbed solution theory," *Langmuir*, vol. 35, pp. 1690–1701, 2019.
- [37] V. Sermoud, G. Barbosa, E. do A. Soares, L. de Oliveira, M. Pereira, P. Arroyo, A. Barreto Jr., and F. Tavares, "Pcp-saft density functional theory as a much-improved approach to obtain confined fluid isotherm data applied to sub and supercritical conditions," *Chemical Engineering Science*, vol. 247, pp. 1169–1182, 2022.
- [38] J. Jagiello, J. Kenvin, C. O. Ania, J. B. Parra, A. Celzard, and V. Fierro, "Exploiting the adsorption of simple gases o2 and h2 with minimal quadrupole moments for the dual gas characterization of nanoporous carbons using 2d-nldft models," *Carbon*, vol. 160, pp. 164–175, 2020.
- [39] M. K. Coe, *Hydrophobicity Across Length Scales: The Role of Surface Criticality*. PhD thesis, University of Bristol, 2021.
- [40] J. Hansen and I. McDonald, *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*. Elsevier Science, 2013.
- [41] X. Han, "Chapter 11 - mechanism of nanomachining semiconductor and ceramic blades for surgical applications," in *Engineering of Nanobiomaterials*, pp. 329–358, William Andrew Publishing, 2016.
- [42] R. Evans, "The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids," *Advances in Physics*, vol. 28, pp. 143–200, 1979.
- [43] R. Roth, "Introduction to density functional theory of classical systems: Theory and applications," 2006. Lecture Notes.
- [44] M. Rottier, *Classical Density Functional theory and the effect of dispersion forces on the electrochemical properties of room temperature ionic liquids*. PhD thesis, Utrecht University, 2019.
- [45] L. Ding, *Molecular Density Functional Theory under homogeneous reference fluid approximation*. PhD thesis, Université Paris Saclay, 2017.

- [46] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 137, pp. 1441–1443, 1965.
- [47] M. Hoffmann, M. Schmiedeberg, and R. Weigel, *Classical Density Functional Theory for Particles with Hard Cores and Soft Square Shoulders*. PhD thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2019.
- [48] P. Rehner, *Interfacial properties using classical density functional theory : curved interfaces and surfactants*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2021.
- [49] F. Tumakaka, J. Gross, and G. Sadowski, "Thermodynamic modeling of complex systems using pc-saft," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 228-229, pp. 89–98, 2005.
- [50] J. Eller, T. Sauerborn, B. Becker, I. Buntic, J. Gross, and R. Helmig, "Modeling subsurface hydrogen storage with transport properties from entropy scaling using the pc-saft equation of state," *Water Resources Research*, vol. 58, pp. 885–902, 2022.
- [51] S. Tripathi and W. G. Chapman, "Microstructure of inhomogeneous polyatomic mixtures from a density functional formalism for atomic mixtures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, pp. 945–957, 2005.
- [52] J. Gross and G. Sadowski, "Perturbed-chain saft: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 1244–1260, 2001.
- [53] Y.-X. Yu and J. Wu, "A fundamental-measure theory for inhomogeneous associating fluids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 7094–7103, 2002.
- [54] M. Stavrou, A. Bardow, and J. Gross, "Estimation of the binary interaction parameter k_{ij} of the pc-saft equation of state based on pure component parameters using a qspr method," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 416, pp. 138–149, 2016.
- [55] I. K. Nikolaidis, R. Privat, J.-N. Jaubert, and I. G. Economou, "Assessment of the perturbed chain-statistical associating fluid theory equation of state against a benchmark database of high-quality binary-system data," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, pp. 8935–8946, 2021.
- [56] A. Alanazi, S. Bawazeer, M. Ali, A. Keshavarz, and H. Hoteit, "Thermodynamic modeling of hydrogen-water systems with gas impurity at various conditions using cubic and pc-saft equations of state," *Energy Conversion and Management*, vol. 15, pp. 257–261, 2022.
- [57] I. Senol, "Perturbed-chain statistical association fluid theory (pc-saft) parameters for propane, ethylene, and hydrogen under supercritical conditions," *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 5, pp. 940 – 948, 2011.

- [58] A. Ghosh, W. G. Chapman, and R. N. French, “Gas solubility in hydrocarbons—a saft-based approach,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 209, pp. 229–243, 2003.
- [59] F. Gußmann, *Classical DFT and Liquid-liquid Phase Transitions*. PhD thesis, Universität Tübingen, 2020, 2020.
- [60] P. Rehner and G. Bauer, “Feos - framework for equations of state,” *GitHub repository*, 2023. <https://github.com/feos-org/feos>.
- [61] P. Rehner, G. Bauer, and J. Gross, “Feos: An open-source framework for equations of state and classical density functional theory,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 62, pp. 394–409, 2023.
- [62] F. Guajardo, “Resultados cdft,” *GitHub repository*, 2023. <https://github.com/Felip-552/Resultados-cDFT>.
- [63] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and D. G. Friend, “Thermophysical properties of fluid systems,” in *NIST Chemistry webbook, NIST Standard reference database* (P. J. Linstrom and W. G. Mallard, eds.), vol. 69, Gaithersburg MD, 20899, USA: National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [64] A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, K. Edlmann, N. Heinemann, and J. Yang, “Thermodynamic and transport properties of hydrogen containing streams,” *Scientific Data*, vol. 7, pp. 222–232, 2020.
- [65] E. L. Camacho Vergara, G. M. Kontogeorgis, and X. Liang, “Gas adsorption and interfacial tension with classical density functional theory,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, pp. 5650–5664, 2019.
- [66] D. W. Siderius and L. D. Gelb, “Extension of the steale 10-4-3 potential for adsorption calculations in cylindrical, spherical, and other pore geometries,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, pp. 847–863, 2011.
- [67] C. M. Lastoskie, “A modified horvath-kawazoe method for micropore size analysis,” in *Characterisation of Porous Solids V* (K. Unger, G. Kreysa, and J. Baselt, eds.), vol. 128 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 475–484, Elsevier, 2000.
- [68] A. Kolesnikov, Y. Budkov, G. Barbosa, J. Möllmer, and F. Tavares, “Water adsorption on planar interfaces: Classical density functional study,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 564, pp. 356–371, 2023.
- [69] H. Ghasemzadeh, S. Babaei, S. Tesson, J. Azamat, and M. Ostadhassan, “From excess to absolute adsorption isotherm: The effect of the adsorbed density,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 425, pp. 495–512, 2021.
- [70] M. Rzepka, P. Lamp, and M. A. de la Casa-Lillo, “Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 1894–1898, 1998.

- [71] G. Yushin, R. Dash, J. Jagiello, J. E. Fischer, and Y. Gogotsi, "Carbide-derived carbons: Effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pp. 2288–2293, 2006.
- [72] D. Bekeshov, S. Ashimov, Y. Wang, and L. Wang, "Adsorption and displacement of methane in carbon nanoslits: Insights from molecular simulations," *Energy & Fuel*, vol. 36, pp. 482–498, 2022.
- [73] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015.
- [74] T. Zelenka, K. Simanova, R. Saini, G. Zelenkova, S. Nehra, A. Sharma, and M. Almáši, "Carbon dioxide and hydrogen adsorption study on surface-modified hkust-1 with diamine/triamine," *Scientific Reports*, vol. 12, pp. 173–186, 2022.
- [75] X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, and K. M. Thomas, "Hydrogen adsorption on functionalized nanoporous activated carbons," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 8880–8888, 2005.
- [76] D. Levesque, A. Gicquel, F. L. Darkrim, and S. B. Kayiran, "Monte carlo simulations of hydrogen storage in carbon nanotubes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 9285–9302, 2002.
- [77] Q. Wang and J. K. Johnson, "Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 577–586, 1999.
- [78] A. Aasen, M. Hammer, A. Ervik, E. A. Müller, and O. Wilhelmsen, "Equation of state and force fields for feynman–hibbs-corrected mie fluids. i. application to pure helium, neon, hydrogen, and deuterium," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 151, pp. 4508–4521, 2019.
- [79] Y. Wang, B. Helvensteijn, N. Nizamidin, A. M. Erion, L. A. Steiner, L. M. Mulloth, B. Luna, and M. D. LeVan, "High pressure excess isotherms for adsorption of oxygen and nitrogen in zeolites," *Langmuir*, vol. 27, pp. 1648–1656, 2011.
- [80] L. Zhou, Y. Zhou, M. Li, P. Chen, and Y. Wang, "Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface activated carbon," *Langmuir*, vol. 16, pp. 5955–5959, 2000.
- [81] M. Sudibandriyo, Z. Pan, J. E. Fitzgerald, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem, "Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 k and pressures up to 13.6 mpa," *Langmuir*, vol. 19, pp. 5323–5331, 2003.
- [82] F. Dreisbach, R. Staudt, and J. Keller, "High pressure adsorption data of

- methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon,” *Adsorption*, vol. 5, pp. 215–227, 1999.
- [83] J. Zhu, Y. Wang, W. Li, F. Wei, and Y. Yu, “A density functional study of nitrogen adsorption in single-wall carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 18, pp. 702–717, 2007.
- [84] J. H. Hong and R. Kobayashi, “Vapor liquid equilibrium study of the hydrogen-methane system at low temperatures and elevated pressures,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 26, pp. 127–131, 1981.
- [85] A. K. Mohammad and N. S. Sabeeh, “Comparative study for adsorption of hydrogen-methane mixtures on activated carbon and 5a molecular sieve,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, pp. 795–804, 2018.
- [86] I. A. Principe and A. J. Fletcher, “Adsorption selectivity of co₂ over ch₄, n₂ and h₂ in melamine-resorcinol-formaldehyde xerogels,” *Adsorption*, vol. 26, pp. 723–735, 2020.
- [87] G. Sethia and A. Sayari, “Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage,” *Carbon*, vol. 99, pp. 289–294, 2016.
- [88] W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, and T. Yildirim, “Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: A high-pressure volumetric study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 6131–6137, 2007.
- [89] S. Builes, S. I. Sandler, and R. Xiong, “Isosteric heats of gas and liquid adsorption,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 10416–10422, 2013.
- [90] A. Nuhnén and C. Janiak, “A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, mofs,” *Dalton Transactions*, vol. 49, pp. 10295–10307, 2020.
- [91] I. Men’shchikov, A. Shkolin, E. Khozina, and A. Fomkin, “Thermodynamics of adsorbed methane storage systems based on peat-derived activated carbons,” *Nanomaterials*, vol. 10, pp. 1379–1389, 2020.
- [92] P. Ramirez-Vidal, R. L. S. Canevesi, G. Sdanghi, S. Schaefer, G. Maranzana, A. Celzard, and V. Fierro, “A step forward in understanding the hydrogen adsorption and compression on activated carbons,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, pp. 12562–12574, 2021.
- [93] G. Sdanghi, S. Schaefer, G. Maranzana, A. Celzard, and V. Fierro, “Application of the modified dubinin-astakhov equation for a better understanding of high-pressure hydrogen adsorption on activated carbons,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 5912–5926, 2020.
- [94] W. Streett and J. Calado, “Liquid-vapour equilibrium for hydrogen + nitrogen at temperatures from 63 to 110 k and pressures to 57 mpa,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 10, pp. 1089–1100, 1978.

- [95] M.-J. Jung, J. W. Kim, J. S. Im, S.-J. Park, and Y.-S. Lee, "Nitrogen and hydrogen adsorption of activated carbon fibers modified by fluorination," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, pp. 410–414, 2009.
- [96] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, and N. A. Seaton, "Adsorption properties of templated mesoporous carbon (cmk-1) for nitrogen and supercritical methane experiment and gcmc simulation," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 6523–6528, 2002.
- [97] F. V. S. Lopes, C. A. Grande, A. M. Ribeiro, J. M. Loureiro, O. Evaggelos, V. Nikolakis, and A. E. Rodrigues, "Adsorption of h₂, co₂, ch₄, co, n₂ and h₂o in activated carbon and zeolite for hydrogen production," *Separation Science and Technology*, vol. 44, pp. 1045–1073, 2009.
- [98] J. Jiang and S. I. Sandler, "Nitrogen adsorption on carbon nanotube bundles: Role of the external surface," *Physical Review B*, vol. 68, pp. 245–254, 2003.
- [99] Y.-Y. Huang, "The temperature dependence of isosteric heat of adsorption on the heterogeneous surface," *Journal of Catalysis*, vol. 25, pp. 131–138, 1972.
- [100] K. Bezahehtak, G. B. Combes, F. Dehghani, N. R. Foster, and D. L. Tomasko, "Vapor-liquid equilibrium for binary systems of carbon dioxide + methanol, hydrogen + methanol, and hydrogen + carbon dioxide at high pressures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 47, pp. 161–168, 2002.
- [101] L. Chen, T. Watanabe, H. Kanoh, K. Hata, and T. Ohba, "Cooperative co₂ adsorption promotes high co₂ adsorption density over wide optimal nanopore range," *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, pp. 625 – 639, 2018.
- [102] A. S. Hyla, H. Fang, S. E. Boulfelfel, G. Muraro, C. Paur, K. Strohmaier, P. I. Ravikovitch, and D. S. Sholl, "Significant temperature dependence of the isosteric heats of adsorption of gases in zeolites demonstrated by experiments and molecular simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 20405–20412, 2019.
- [103] M. Murialdo, C. C. Ahn, and B. Fultz, "A thermodynamic investigation of adsorbate-adsorbate interactions of carbon dioxide on nanostructured carbons," *AIChE Journal*, vol. 64, pp. 1026–1033, 2018.

Anexo

Código ajuste de parámetros PC-SAFT

El siguiente código escrito en Python 3 calcula los parámetros PC-SAFT del hidrógeno puro.

```
1     from feos.si import *
2     from feos.pcsaft import *
3     from feos.eos import *
4
5     import numpy as np
6     import matplotlib.pyplot as plt
7     import csv
8     import pandas as pd
9
10    # Se define una funcion "Trozar" que sirve simplemente para
11    # facilitar el uso de elementos muy grandes y manejarlos con Pandas.
12    def Trozar(vec, num): # corta vectores (vec) en "num" pedazos
13    avg = len(vec) / float(num)
14    out = []
15    last = 0.0
16    while last < len(vec):
17        out.append(vec[int(last):int(last + avg)])
18        last += avg
19    return out
20
21    # Importar propiedades del H2 (NIST)
22    df = pd.read_csv('./H2_Densidades.csv',header= None)
23    Temp0 = df[0] # Temperatura en K
24    Dens1 = df[2] # Densidad en kg/m3
```

```

25     Dens2 = df[4] # Densidad en kg/m3
26     Dens3 = df[6] # Densidad en kg/m3
27     Dens4 = df[8] # Densidad en kg/m3
28     Dens5 = df[10] # Densidad en kg/m3
29     DensidadNIST=np.row_stack((Dens1,Dens2,Dens3,Dens4,Dens5))
30
31     # Definir las condiciones de Temperatura y Presion donde se
32     # harán los cálculos. Para tener un gráfico continuo se usa
33     # la temperatura como un vector linspace.
34     Temperatura = np.linspace(50, 300, 41).tolist() # en °K
35     Presion      = [20,40,50,100,200] # en bar
36
37     def FUNC(m,s,e):
38         identifiier = Identifiier(name='hydrogen')
39         psr = PcSaftRecord(m, s, e)
40         hydrogen = PureRecord(identifiier, molarweight=MW, model_record=psr)
41         parameters = PcSaftParameters.new_pure(hydrogen)
42         pcsaftt = EquationOfState.pcsaft(parameters)
43
44         # Obtener curvas de PC-SAFT
45         densid=[] # en mol/m3
46         for i in Presion:
47             for j in Temperatura:
48                 state_npt = State(pcsaftt, temperature=j*KELVIN, pressure=i*BAR)
49                 densi = state_npt.density
50                 densid.append(densi*METER**3/MOL)
51         Densidad=Trozar(densid, len(Presion))
52         DensidadSAFT=np.multiply(Densidad,MW/1000) # Densidad en kg/m3
53     return DensidadSAFT
54
55     # Búsqueda de parámetros SAFT
56     from scipy.optimize import minimize
57
58     DenN=DensidadNIST*MW
59     # Definir el campo de busqueda
60     limites = [(1, 3), (2, 4), (20, 40)]
61
62     # Definir la funcion objetivo a minimizar
63     def FOBJ(params):
64         i, j, k = params

```

```

65     DenS = FUNC(i, j, k)
66     FO = np.sum((DenS - DenN)**2)
67     return FO
68
69     # Valores iniciales para la minimizacion
70     params0 = [1.0, 3.0, 30]
71
72     # Minimizar la funcion objetivo
73     res = minimize(FOBJ, params0, bounds=limites)
74
75     # Obtener los parámetros optimos
76     m_opt, s_opt, e_opt = res.x
77     print(m_opt, s_opt, e_opt)
78     >>> 1.0 3.1047 28.2566

```

Código adsorción de fluidos puros

El siguiente código escrito en Python 3 reproduce el gráfico de la Figura 5.2.2.

```

1     from feos.si import *
2     from feos.pcsaft import *
3     from feos.dft import *
4
5     import numpy as np
6     import matplotlib.pyplot as plt
7     from matplotlib.pyplot import figure
8
9     m=1.0
10    s=3.105
11    e=28.256
12
13    identifier = Identifier(name='hydrogen')
14    psr = PcSaftRecord(m, s, e)
15    hydrogen = PureRecord(identifier, molarweight=2.016, model_record=psr)
16    parameters = PcSaftParameters.new_pure(hydrogen)
17    func = HelmholtzEnergyFunctional.pcsaft(parameters, FMTVersion.WhiteBear)
18    solver = DFTSolver().picard_iteration(tol=1e-5, beta=0.05).anderson_mixing()
19    potential = ExternalPotential.Steele(3.40, 28.0, 0.114)
20

```

```

21     Temp = 77*KELVIN
22     Psize= 20*ANGSTROM
23
24     figure(figsize=(8, 6), dpi=300)
25
26     for i in [1, 5, 20, 100, 200]:
27         bulk = State(func, Temp, pressure=i*BAR)
28         poro = Pore1D(Geometry.Cartesian, Psize, potential)
29         poro2= poro.initialize(bulk).solve(solver)
30         plt.plot(poro2.z/(ANGSTROM), (poro2.density*(METER**3/MOL)/1000).T,
31                 label="{0}".format(i * BAR))
32
33     plt.legend(loc="best", numpoints=1)
34     plt.xlabel(r"$z$ [Å]")
35     plt.ylabel(r"$\rho$ [kmol/m$^3$]")
36     plt.xlim(0, 10)
37     plt.show()

```

El siguiente código escrito en Python 3 reproduce el gráfico de la Figura 5.2.6.

```

1     from feos.si import *
2     from feos.pcsaft import *
3     from feos.dft import *
4
5     import numpy as np
6     import matplotlib.pyplot as plt
7     from matplotlib.pyplot import figure
8
9     m=1.0
10    s=3.105
11    e=28.256
12
13    identifier = Identifier(name='hydrogen')
14    psr = PcSaftRecord(m, s, e)
15    hydrogen = PureRecord(identifier, molarweight=2.016, model_record=psr)
16    parameters = PcSaftParameters.new_pure(hydrogen)
17    func = HelmholtzEnergyFunctional.pcsaft(parameters, FMTVersion.WhiteBear)
18    solver = DFTSolver().picard_iteration(tol=1e-5, beta=0.05).anderson_mixing()

```

```

19     potential = ExternalPotential.Steele(3.40, 28.0, 0.114)
20
21     figure(figsize=(8, 6), dpi=300)
22
23     pore_siz = 20 * ANGSTROM
24     pore = Pore1D(geometry=Geometry.Cartesian, pore_size = pore_siz,
25                 potential = potential)
26
27     for i in [68,77,100,140,200]:
28         isotherm = Adsorption1D.adsorption_isotherm(func, temperature = (i * KELVIN),
29                 pressure = SIArray1.linspace(1.0e-3 * BAR, 250*BAR, 200),
30                 pore = pore)
31         p = isotherm.pressure / BAR
32         total = isotherm.total_adsorption / (MOL / METER**2)
33         plt.plot(p, total, label="{}".format(i * KELVIN))
34
35     plt.legend(loc="best", numpoints=1)
36     plt.xlim(-1, 255)
37     plt.xlabel(r'Presión [bar]')
38     plt.ylabel(r'$N$ $[$mol/m$^2$]$')
39     plt.show()

```

Código adsorción de mezclas binarias

El siguiente código escrito en Python 3 reproduce el gráfico de la Figura 5.3.3.

```

1     from feos.si import *
2     from feos.pcsaft import *
3     from feos.dft import *
4
5     import numpy as np
6     import pandas as pd
7     import matplotlib.pyplot as plt
8     from matplotlib.pyplot import figure
9
10    hidrog = PureRecord(identifier=Identifier(name='Hidrógeno', iupac_name='Hidrógeno'),
11                       molarweight=2.016,
12                       model_record=PcSaftRecord(m=1, sigma=3.105, epsilon_k=28.256))
13    metano = PureRecord(identifier=Identifier(name='Metano', iupac_name='Metano'),

```

```
14         molarweight=16.04,
15         model_record=PcSaftRecord(m=1, sigma=3.712 , epsilon_k=150.80)
16     parameters = PcSaftParameters.new_binary([hidrog, metano], binary_record=-0.12)
17     func = HelmholtzEnergyFunctional.pcsaft(parameters, FMTVersion.WhiteBear)
18
19     figure(figsize=(8, 6), dpi=300)
20
21     pore_siz = 15 * ANGSTROM
22     moles= np.array([0.90, 0.1])
23     potential = ExternalPotential.Steele(3.40, 28.0, 0.114)
24     pore = Pore1D(geometry=Geometry.Cartesian,
25                 pore_size = pore_siz, potential = potential)
26
27     colorH = ["tab:green", "mediumpurple"]
28     colorT = ['tab:blue', 'tab:red']
29     colorC = ["tab:orange", "tab:brown"]
30     line   = ["solid", "--"]
31     width  = [1.5, 1.5]
32     naux2  = 0
33     for i in [200, 280]:
34         isotherm = Adsorption1D.adsorption_isotherm(
35             func,
36             temperature = (i * KELVIN),
37             pressure = SIArray1.linspace(1.0e-3 * BAR, 250*BAR, 500),
38             pore = pore, molefracs=moles)
39         p      = isotherm.pressure / BAR
40         total_ads = isotherm.total_adsorption / (MICRO * MOL / METER**2)
41         isot    = isotherm.adsorption / (MICRO * MOL / METER**2)
42         plt.plot(p, total_ads,
43                 color = colorT[naux2],
44                 linestyle=line[naux2],
45                 linewidth=width[naux2],
46                 label = "Total a {}".format(i * KELVIN))
47         plt.plot(p, isot[0],
48                 color = colorH[naux2],
49                 linestyle=line[naux2],
50                 linewidth=width[naux2],
51                 label = "H$_2$ a {}".format(i * KELVIN))
52         plt.plot(p, isot[1],
53                 color = colorC[naux2],
```

```
54         linestyle=line[naux2],
55         linewidth=width[naux2],
56         label = "CH$_4$ a {}".format(i * KELVIN))
57     naux2+=1
58
59     plt.legend(bbox_to_anchor=(1, 0.5), loc='center left', ncol=1)
60     plt.xlabel(r'Presión [bar]')
61     plt.ylabel(r'$N$ $[\mu\text{mol}/\text{m}^2]$')
62     plt.show
```
