

ADSORCIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS. ESTUDIO MEDIANTE LA TEORÍA DE LA SOLUCIÓN IDEAL ADSORBIDA Y SIMULACIONES MONTECARLO. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Mario F. Araya, Alberto G. Albesa, Matías Rafti, José L. Vicente,

INIFTA (Depto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, CICPBA, CONICET). Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (B1904DPI), La Plata, RA. marioaraya@inifta.unlp.edu.ar

Introducción:

Es evidente la importancia de la tecnología de adsorción como una herramienta versátil para la separación y la purificación de mezclas industriales. Debido a que la cantidad de datos publicados para la adsorción de mezclas es muy baja, se utilizan modelos empíricos o teóricos para poder estimar los datos del equilibrio multicomponente deseado. De esto surge que es realmente necesaria la creación de una base de datos para testear los modelos existentes de adsorción y proveer un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren en la adsorción de mezclas.

En el presente trabajo consideramos el problema de la adsorción en monocapas utilizando Simulaciones Montecarlo y la Teoría de la Solución Ideal Adsorbida. La teoría de la solución ideal adsorbida, desarrollada por Myers y Prausnitz [1], es un análogo a la ley de Raoult para el equilibrio líquido-vapor y contiene el supuesto de que la mezcla adsorbida es una solución ideal. Para tal fin se consideran un modelo de Lennard Jones con solo sitio de interacción (1CLJ).

Antes de realizar un estudio en el equilibrio, se deben conocer bajo qué condiciones la mezcla gaseosa de estudio llega a ese equilibrio, por ello se realiza un estudio cinético [2]. Esto es a consecuencia de que, con el tiempo, se ha observado experimentalmente [3], comenzado el proceso de adsorción que la cantidad de moléculas de argón adsorbidas aumenta hasta un determinado tiempo y luego disminuye esa cantidad de moléculas de argón adsorbidas

Metodología

Simulaciones Montecarlo

En el conjunto Gran Canónico (μ, V, T), el número de moléculas no es fijo sino que puede variar durante la simulación brindando información acerca del número promedio de partículas en el sistema en función de las condiciones externas.

En este conjunto se aplica un método [4] que consta básicamente de tres tipos de movimientos:

1. una molécula es movida a una nueva posición;
2. una molécula es destruida (no se guarda registro de su posición);
3. una molécula es creada en una posición al azar.

En una primera etapa realizamos simulaciones del proceso de adsorción de mezclas de metano y argón sobre distintos sustratos carbonosos para observar cómo es variación en el tiempo del número de moléculas de argón adsorbidas. Para ello variamos parámetros como la presión, la temperatura y la composición de la fase gaseosa.

En la segunda etapa realizamos simulaciones del proceso de adsorción de los gases mencionados sobre los mismos sustratos y condiciones mencionadas anteriormente, con

el fin de obtener los valores que permitan la máxima separación, para ello se evalúa la selectividad $S_{i,j}$ definida como:

$$S_{i,j} = \frac{\theta_i / \theta_j}{p_i / p_j}$$

Donde θ_i y θ_j son el cubrimiento de las especies i y j p_i y p_j , son sus presiones parciales. En la tercera etapa estos resultados fueron analizados con la Teoría de la solución adsorbida ideal.

Resultados y discusión:

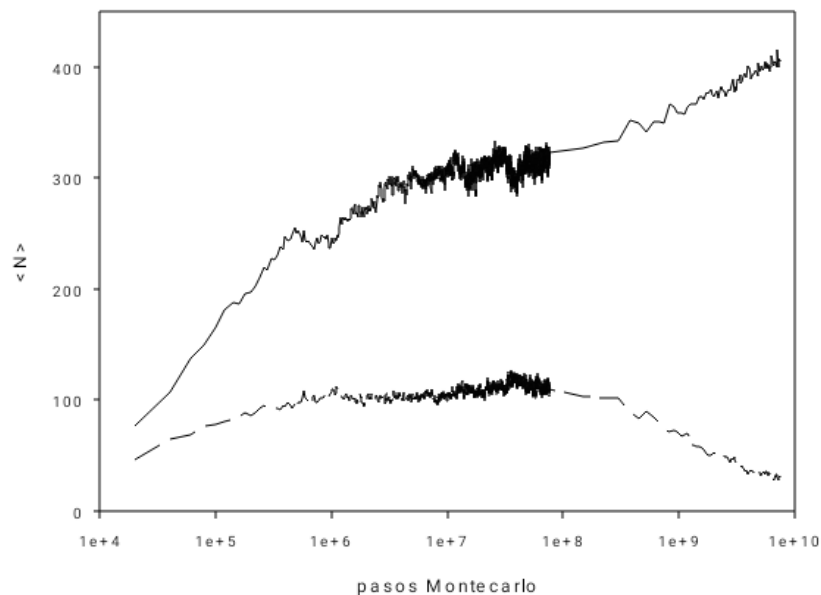


Figura 1: variación en el tiempo de la cantidad adsorbidas en función del tiempo (representadas por los pasos Montecarlo). La línea continua representa moléculas de metano adsorbidas y las discontinuas moléculas de argón adsorbidas.

Observamos que, si bien el número de moléculas de CH_4 aumenta en el tiempo, no ocurre lo mismo con el número de moléculas de argón, en las cuales se observa un máximo. Esta cuestión es atribuida a diferencias en energías de enlaces de los gases en la mezcla.

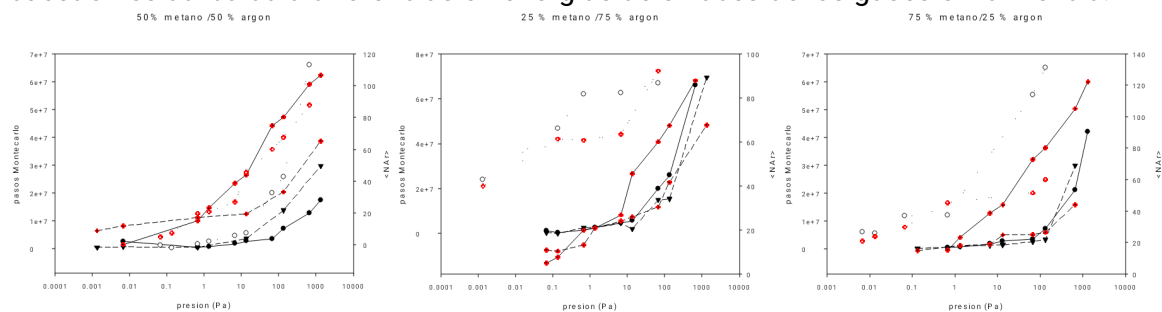


Figura 2: En negro se representan los pasos Montecarlo vs. presión y en rojo número de moléculas de Ar máxima adsorbidas vs. presión. Las líneas continuas representan nanotubos (9,9), las líneas discontinuas nanotubos (7,7) y las líneas puntadas nanotubos (8,8)

Obsérvese que, al aumentar la presión, la aparición de los máximos ocurre a un mayor tiempo de simulación, alcanzándose el equilibrio más lentamente, y también ocurre a una mayor cantidad de moléculas de argón adsorbidas, por lo que la fase adsorbida se va enriqueciendo en argón.

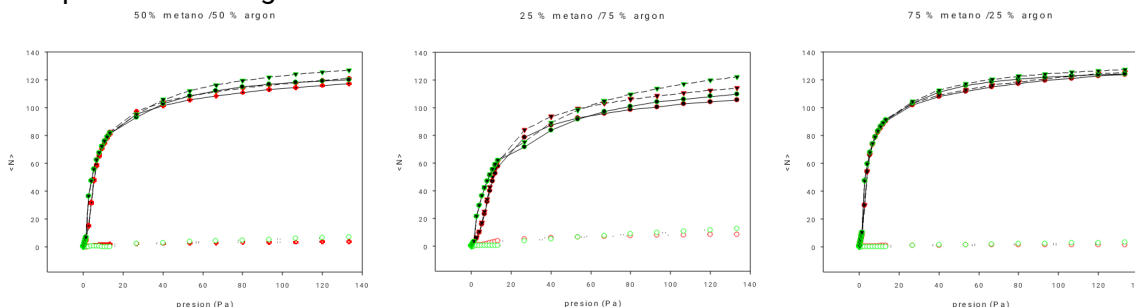


Figura 3: Isotermas de mezclas gaseosas. Las líneas continuas representan la cantidad de metano adsorbida, las punteadas la cantidad de argón adsorbida y las discontinuas la cantidad total de moléculas adsorbidas. En rojo están representadas las simulaciones, en negro los datos obtenidos por IAST, ambos a 125 K

Obsérvese que a las presiones que se trabajan no ocurre la formación completa de una monocapa y, además la separación de los componentes de la mezcla es buena como también se observa en la figura 4

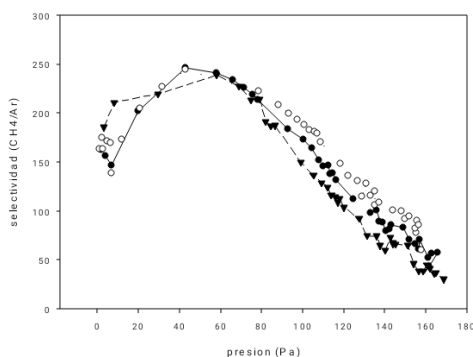


Figura 4: selectividad vs presión. Las líneas discontinuas representan 50% CH4/ 50% Ar, las líneas punteadas 25 % CH4/ 75 % Ar y las discontinuas 75 %CH4 / 25 % Ar

Conclusiones:

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Se observa que la cantidad de Ar máxima adsorbida no tiene una relación directa con los radios de los nanotubos de carbono.

El modelo IAST predice de forma cualitativa los resultados de las isotermas de adsorción de mezclas gaseosas. Para que los resultados tengan un valor cuantitativo hay que ser extremadamente cuidadosos en la elección de los modelos y los parámetros de las isotermas puras, sobre todo cuando se trabaja con sustratos que poseen varios tipos de sitios de adsorción, tales como los nanotubos

Se observa una buena separación de metano respecto a argón en la región de muy bajas presiones

Referencias:

[1] A. L. Myers and J. M. Prausnitz, AIChE J. 11, 121 (1965)

[2] Matías Rafti , Vaiva Krungleviciute, Aldo D. Migone, Chemical Physics Letters 554 (2012) 67–71

[3] Jared T. Burde, Mercedes Calbi, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 5057-5063

[4] Norman, G.E. and Filinov, V.S.; High Temp. (USSR); 7(1969) 216