



# **ADSORCIÓN DE AGUA EN MATERIALES COMPUESTOS Y EN ZEOLITA**

FARID BERNARDO CORTÉS CORREA

Memoria presentada para optar al grado de  
Doctor en Ingeniería – Sistemas Energéticos

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA  
SISTEMAS ENERGETICOS  
ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA  
FACULTAD DE MINAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
MEDELLIN  
2009



# **ADSORCIÓN DE AGUA EN MATERIALES COMPUESTOS Y EN ZEOLITA**

FARID BERNARDO CORTÉS CORREA

Memoria presentada para optar al grado de  
Doctor en Ingeniería – Sistemas Energéticos

Director  
PhD. FARID CHEJNE JANNA

PROGRAMA DOCTORAL EN INGENIERÍA  
SISTEMAS ENERGETICOS  
ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA  
FACULTAD DE MINAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
MEDELLIN  
2009

## DEDICATORIA

*A la persona más importante en mi vida, Samuel Cortés*

*A mi esposa, Catalina Pajón por su apoyo incondicional e  
incesante.*

*A mi papá, mamá y abuelos, que siempre estuvieron conmigo y  
son fuente de inspiración y ganas de seguir adelante.*

*A mi hermano, mis tíos que nunca me dejaron decaer.*

*A mi maestro, mi amigo y el que ha sido un padre para mí al  
correr de todos estos años, Farid Chejne Janna.*

## **AGRADECIMIENTO**

Quiero expresar mi más sinceros agradecimiento a mi Director, el Profesor Farid Chejne Janna, del cual he aprendido y valorado cada minuto de su tiempo. Su tenacidad, paciencia y sabios consejos durante todos estos años me llevaron a tomarlo como ejemplo de vida. En pocas palabras, sin él hubiese sido imposible llevar a cabo esta investigación.

Al profesor Francis Meunier, de IFFI-CNAM (Francia), por sus invaluable comentarios y amistad las que hicieron posible el desarrollo de este trabajo. El Profesor Meunier fue el arquitecto de esta obra y sus enseñanzas y amistad siempre las llevaré en mi corazón.

Al Profesor Catedrático, Carlos Moreno Castilla de la Universidad de Granada, España. Por el recibimiento caluroso brindado a mi llegada a tierras lejanas. Por su Amistad y apoyo incondicional tanto económico como científico para la realización de esta Tesis Doctoral.

En especial a los profesores Francisco Carrasco Marín y Agustín Pérez Cadenas de la Universidad de Granada, España y al Profesor Fanor Mondragón a quienes no tengo como expresar mi más profundo agradecimiento.

A COLCIENCIAS por su apoyo económico y al Grupo de Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas por sus valiosos aportes y acompañamiento durante la realización de este proyecto.

Y a todos los que de alguna forma participaron para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

## RESUMEN

Los sistemas de refrigeración por adsorción permiten aprovechar fuentes térmicas no convencionales como la energía solar y desechos de calor residual generados por el proceso industrial. Adicionalmente, este tipo de tecnología no requiere del uso de compuestos fluoro carbonados para su funcionamiento.

Aunque la tecnología de refrigeración por adsorción presenta ventajas económicas y ambientales, también tiene limitantes. Su principal desventaja son los bajos coeficientes de desempeño debido a la baja capacidad de adsorción, baja conductividad térmica y altas temperaturas de regeneración de los adsorbentes comúnmente utilizados (carbón activado, zeolita y sílica gel).

Por lo tanto, se propuso desarrollar una Tesis Doctoral con base en dos estrategias. Una primera basada en la síntesis de nuevos adsorbentes y el estudio experimental para la obtención de datos de equilibrio (temperatura, presión y cantidad adsorbida) en distintas parejas adsorptivas de adsorción (zeolita/agua y **Sales Higroscópicas Soportadas** en materiales porosos (**SHS**) /agua) a condiciones de presión y temperatura entre 0-200 mbar y 50 - 250 °C, respectivamente. Una segunda relacionada con el desarrollo de dos modelos termodinámicos que predicen y explican el comportamiento de la sorción de agua en zeolita y en SHS basados en la teoría química y el potencial de Polanyi, respectivamente. Adicional a esto, se realizó una simulación molecular para obtener las isothermas de adsorción de la pareja adsorptiva zeolita/agua.

## ABSTRACT

Sorption cooling systems are considered an attractive alternative to traditional refrigerant compression system because they are not harmful to the environment. They can use heat as thermal energy source and do not use any pollutant material that could affect the ozone layer. However, sorption cooling systems have some drawbacks, including their low coefficient of performance (COP), low adsorbed uptake and high regeneration temperature in the commonly used (zeolite, silica gel and activated coal).

Therefore, in this thesis has made an efforts to increase the COP by improving the sorption adsorbed uptake and lowering the desorption temperature. Silica gel and zeolite 13X were used as support for the hygroscopic salts LiBr, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>. The silica- and zeolite-supported hygroscopic salts (SHS) were characterized by water (TGA and MS) and nitrogen adsorption and X-ray diffraction. The adsorption equilibrium of water on silica gel, zeolite 13X and SHS were measured at pressure and temperature conditions from 0-200 mbar and 50-250 °C, respectively. The experimental data were correlated for the different adsorbents by two thermodynamics model based on chemical theory and Polanyi theory. Indeed, in this work has made a molecular simulation for obtaining the adsorption isotherm for water-zeolite 13X pair.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
<b>1. ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>9</b>
1.1. <b>ADSORCIÓN</b>	<b>9</b>
1.2. <b>EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN</b>	<b>10</b>
1.2.1. Modelo de Dubinin Astakhov (DA)	12
1.2.2. Modelo de Dubinin Radushkevich (DR)	13
1.2.3. Modelo de Dubinin-Raduskevich Modificado (MDR)	13
1.2.4. Calor isósterico de adsorción	14
1.2.5. Entropía estándar de adsorción	17
1.2.6. Energía libre de Gibbs	18
1.3. <b>REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN</b>	<b>18</b>
1.3.1. Ciclo teórico de refrigeración por adsorción	20
1.3.2. Adsorbentes	24
1.4. <b>CONCLUSIONES PARCIALES</b>	<b>26</b>
1.5. <b>REFERENCIAS</b>	<b>27</b>
<b>2. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SOPORTADOS</b>	<b>30</b>
2.1. <b>MATERIALES ADSORBENTES</b>	<b>30</b>
2.2. <b>MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
2.2.1. Método con base en el analizador Termogravimétrico (TG)	31
2.2.2. Método basado en la espectrometría de masas	32
2.2.3. Método novedoso para la construcción de isósteras	34
2.3. <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>36</b>
2.3.1. Características superficiales de los soportes y los SHS	36
2.3.2. Equilibrio de adsorción de agua en zeolita 13X	37
2.3.2.1. Isobaras e isósteras	38
2.3.2.2. Calor isósterico de adsorción	41

2.3.2.3.	Entropía estándar de adsorción	42
2.3.2.4.	Energía libre de Gibbs	43
2.3.2.5.	Curva característica	44
2.3.2.6.	Validación con modelos basados en la Teoría Dubinin-Polanyi	45
2.3.2.7.	Ciclo termodinámico de refrigeración	47
2.3.3.	Equilibrio de adsorción de agua en SHS	50
2.3.3.1.	Efecto de la naturaleza de sal higroscópica en la sorción de agua en los SHS	52
2.3.3.2.	Efecto del contenido de $\text{CaCl}_2$ en la sorción de agua en S- y Z-SHS	55
2.3.3.3.	Isobaras de sorción de agua en SHS	56
2.3.3.4.	Calor isósterico de adsorción y Ciclo termodinámico de refrigeración	58
2.3.4.	Equilibrio de adsorción obtenido por el Modelo TP	60
<b>2.4.</b>	<b>CONCLUSIONES PARCIALES</b>	<b>64</b>
<b>2.5.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>65</b>
<b>3.</b>	<b>ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LAS CURVAS DE ADSORCIÓN</b>	<b>69</b>
<b>3.1.</b>	<b>MODELO BASADO EN LA FORMACIÓN DE CLUSTER - TEORÍA QUÍMICA (CT)</b>	<b>69</b>
3.1.1.	Equilibrio Químico de i-merización	70
3.1.2.	Ecuación de estado	73
3.1.3.	<i>Equilibrio de fases</i>	74
3.1.4.	<i>Isoterma de Adsorción</i>	75
3.1.5.	<i>Resultados y Discusión</i>	77
<b>3.2.</b>	<b>SIMULACIÓN MOLECULAR</b>	<b>80</b>
3.2.1.	Monte Carlo (MC)	80
3.2.2.	Selección del software y de la fuerza de campo	84
3.2.3.	Resultados Simulación Monte Carlo	85
<b>3.3.</b>	<b>CONCLUSIONES PARCIALES</b>	<b>87</b>
<b>3.4.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>88</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>90</b>
<b>5.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>93</b>

**A APENDICE: MODELO BASADO EN LA FORMACIÓN DE CLUSTER -  
TEORÍA QUÍMICA PARA LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO  
DESCRITO POR LA PAREJA AGUA –ZEOLITA 13X 94**

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Clasificación de las isotermas según la IUPAC [5,6]	11
Figura 2. Esquema del refrigerador por adsorción.	19
Figura 3. Ciclo termodinámico ideal del refrigerador por adsorción.	21
Figura 4. Esquema del MS: (1) Computador, (2) Espectrómetro de masas, (3) Reactor y horno, (4) Baño termostático y saturador, (5) Controlador de temperatura y transductor, (X1-X2) Válvulas	33
Figura 5. Perfil de la desorción del agua a diferentes presiones y temperaturas de adsorción.	34
Figura 6. Esquema de un sistema de adsorción donde las moléculas están capturadas bajo la influencia de las fuerzas de Van der Waals cercanas a la superficie de los poros.	35
Figura 7. Isobaras de adsorción de agua/zeolita 13X.	39
Figura 8. Isósteras de agua en zeolita 13X.	40
Figura 9. Calor isósterico para la pareja agua/zeolita 13X	42
Figura 10. Entropía estándar de adsorción	43
Figura 11. Energía libre de Gibbs	44
Figura 12. Curva característica para la pareja agua /zeolita 13X.	45
Figura 13. Curva característica DR para la pareja agua-zeolita 13X.	46
Figura 14. Comparación de datos experimentales y de teóricos (DA, DR, MDR) en una curva característica.	47

Figura 15. Ciclo termodinámico de una maquina de refrigeración por adsorción usando como pareja adsortiva agua/zeolita 13X.	50
Figura 16. Isobaras de adsorción de agua a 12.3 mbar en SHS-S con un contenido de sal higroscópica del 17wt %.	53
Figura 17. Isobaras de adsorción de agua a 12.3 mbar en Z-SHS con un contenido de sal higroscópica del 17wt %.	54
Figura 18. Isobaras de sorción de agua a 12.3 mbar variando el contenido of CaCl <sub>2</sub> .	55
Figura 19. Isobaras de adsorción de agua a 12.28 mbar variando el contenido de sal higroscópica entre 3 y 17 wt%.	56
Figura 20. Isobaras de sorción de agua en SCa33 a diferentes presiones.	58
Figura 21. Ciclo termodinámico de enfriamiento para la pareja agua/SCa33	59
Figura 22. Isósteras de adsorción de CO <sub>2</sub> en zeolita (FAU I y FAU II). Los resultados experimentales fueron adaptados desde Ref. [32]. Las isósteras teóricas fueron calculadas usando la Teoría de Polanyi [3-8] como esta descrito en le texto.	60
Figura 23. Isósteras de adsorción de agua en zeolita 13X. Resultados experimentales adaptados desde la Ref. [35]. Isósteras calculadas usando la Teoría de Polanyi [3-8] como fue descrito en el texto.	61
Figura 24. Isósteras de metanol en LiBr(24 wt%)/SiO <sub>2</sub> para Nads=0.04 (1), 0.1 (2), 0.18 (3) y 0.25 (4) g/g. Los resultados experimentales son adaptados desde Ref. [34]. Isósteras calculadas usando la Teoría de Polanyi [3-8] como fue descrito en el texto.	62
Figura 25. Variación del calor isósterico vs. la cantidad adsorbida de agua en zeolita 13X. Datos experimentales adaptados desde Ref. [35] y los datos teóricos calculados desde TP.	62
Figura 26. Variación del calor isósterico vs. cantidad adsorbida para la pareja agua-zeolita 4A. Datos experimentales adaptados desde Ref. [37] y los datos teóricos calculados desde TP.	63
Figura 27. Comparación entre el calor isósterico de adsorción vs. cantidad adsorbida de methanol en (LiBr (24 wt%)/SiO <sub>2</sub> ). Los datos experimentales fueron tomados desde (Ref. [36]).	64

Figura 28. Formación de i-meros (- - - Enlaces de Hidrógeno,  Enlaces Covalentes)	71
Figura 29. Comparación de isótera experimental y simuladas con los modelos TQ, DA y DR para la pareja agua/zeolita 13X.	79
Figura 30. Isotherma de adsorción de agua en zeolita 13X a 343 K.	86
Figura 31. Celda de la pareja adsortiva agua-zeolita 13X (Los puntos azules representan los cluster de agua debido a los enlaces de hidrógeno).	87
Figura A. 1. Formación de i-meros (- - - Enlaces de Hidrógeno,  Enlaces Covalentes).....	94

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Desarrollo de sistemas de refrigeración por adsorción, Adaptado Ref. [29] .....	22
Tabla 2. Tipos de Adsorbentes y algunas características relevantes [30] .....	25
Tabla 3. Características superficiales de los soportes y los SHS .....	37
Tabla 4. Calor isósterico de agua en SCA33.....	58

## INTRODUCCIÓN

La producción de frío bajo tecnologías convencionales (compresión de vapor) requiere el uso de electricidad para su funcionamiento. En Colombia, cerca del 70% de la población demanda de un sistema de refrigeración para lograr los niveles de confort adecuados [1]. Muchas regiones habitadas, pero alejadas de las grandes metrópolis, carecen de energía para suplir las necesidades básicas, esto hace que la conservación de los alimentos y vacunas sea ineficiente, y en algunos casos, ni siquiera exista.

La deficiencia en el suministro de la energía eléctrica se debe principalmente a la falta de infraestructura, como consecuencia de los altos costos de inversión y la dificultad para el acceso a ciertas zonas de topografía especial. Adicionalmente, los sistemas de refrigeración convencionales basados en ciclos por compresión utilizan compuestos fluoro carbonados (CFC) como agente refrigerante, los cuales son rechazados por el protocolo de Montreal de 1988 y por el protocolo de Kyoto (1998). Con base en estos factores la generación de frío por adsorción es una alternativa a los sistemas convencionales de refrigeración. Esta tecnología permite aprovechar fuentes térmicas no convencionales como la energía solar y desechos de calor residual generados por el proceso industrial, reemplazando los compresores debido a su elevado consumo de energía eléctrica, mediante un proceso de adsorción

Aunque la tecnología de refrigeración por adsorción presenta ventajas económicas y ambientales, también tiene limitantes. Su principal desventaja son los bajos coeficientes de desempeño debido a la baja capacidad de adsorción, baja conductividad térmica y altas temperaturas de regeneración de los adsorbentes comúnmente utilizados (carbón activado, zeolita y sílica gel). Con base en estas limitantes se busca el mejoramiento continuo del proceso de obtención de frío por adsorción mediante el uso de materiales compuestos, como una de las alternativas más promisorias y adecuadas para el aprovechamiento de fuentes renovables, como la energía solar.

La utilización de materiales compuestos o materiales soportados en la generación de frío permite lograr: altas capacidades de adsorción y de enfriamiento, bajos calores de regeneración y por ende en altos coeficientes de operación. Adicionalmente se alcanza el equilibrio de adsorción rápidamente y se logra disminuir los tiempos de ciclo respecto a los sistemas convencionales de refrigeración, acondicionamiento de aire y bombas de calor.

Por lo tanto, se propuso desarrollar una Tesis Doctoral con base en dos estrategias. Una primera basada en un estudio experimental para la obtención de datos de equilibrio (temperatura, presión y cantidad adsorbida) en distintas parejas adsorptivas de adsorción (zeolita/agua y Sales Higroscópicas Soportadas en materiales porosos (**SHS**) /agua) a condiciones de presión y temperatura entre 0-200 mbar y 50 - 250 °C, respectivamente. Una segunda relacionada con el desarrollo de dos modelos termodinámicos que predican y explican el comportamiento de la adsorción de agua en zeolita y en SHS. Adicional a esto, se realizó una simulación molecular para obtener las isotermas de adsorción de la pareja adsorptiva zeolita/agua.

El objetivo general de la Tesis fue desarrollar un modelo termodinámico que de cuenta del comportamiento de la adsorción de agua en zeolitas y en SHS (Soportes: Sílice y Zeolita 13X; Sales higroscópicas: CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y LiBr). Y los objetivos específicos fueron:

- Obtener datos de equilibrio experimentales (presión, temperatura y cantidad adsorbida) para las parejas zeolita 13X/agua y SHS/agua.
- Analizar el comportamiento de las diferentes curvas de adsorción determinadas experimentalmente, sobre todo aquellas que presentan desviaciones respecto a la linealidad (zeolita 13X/agua).
- Validación de los datos teóricos reportados por el modelo con datos experimentales (zeolita 13X/ agua).

La Tesis está conformada por un primer capítulo, donde se presenta la revisión del estado del arte del fenómeno de adsorción y los modelos más comunes para describir el comportamiento en el equilibrio y las propiedades termodinámicas de los procesos adsorptivos. Luego se presenta una explicación termodinámica de los

ciclos de refrigeración por adsorción, en donde se incluye una explicación del ciclo teórico de Clapeyron para estos sistemas.

En el Capítulo II se presentan dos diferentes métodos experimentales que fueron usados para el estudio del equilibrio de adsorción de vapor de agua en zeolita 13X, y en Sales Higroscópicas Soportadas en Sílice (SHS-S) y en Zeolita 13X (SHS-Z) basados en la termogravimetría (TG) y en una novedosa técnica usando la espectroscopia de masas (MS). Adicionalmente, se propuso un modelo novedoso que permite la construcción de isósteras basado en la Teoría de Polanyi, el cual reduce considerablemente el tiempo experimental con respecto a otras técnicas experimentales y herramientas computacionales, comúnmente usadas. Este modelo prevé resultados similares a los experimentales, tanto para moléculas polares como no-polares en superficies energéticamente heterogéneas. También, se incluyen los métodos experimentales usados para la caracterización de los sorbentes porosos y el cálculo de las propiedades de adsorción para las parejas sortivas evaluadas (calor isósterico de sorción, energía libre de Gibbs y cambio entrópico de sorción).

En el capítulo III se propone un modelo para entender, describir y analizar el comportamiento de las desviaciones de las isósteras de adsorción de agua en zeolita 13X, el cual está basado en la interpretación química de la no idealidad de la fase condensada. Se compara los resultados teóricos obtenidos mediante TQ y los datos experimentales con los siguientes modelos: **Dubinin - Raduskevich "DR"** y **Talu - Meunier**. Por último, se ilustra los resultados de una simulación **Monte Carlo** bajo un ensamble **Gran Canónico (GCMC)** para corroborar la formación de cluster en algunos sitios de la superficie de la zeolita con un software comercial **Materials Studio 4.1**.

## 1. ASPECTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presenta la revisión del estado del arte del fenómeno de adsorción y de los modelos más utilizados para describir este comportamiento en el equilibrio y las propiedades termodinámicas. Se concluye con los aportes en el campo de la refrigeración por adsorción, además de la base teórica en la que se fundamenta esta tecnología.

### 1.1. ADSORCIÓN

El proceso de adsorción es considerado uno de los fenómenos naturales de superficie más relevantes de la actividad humana. Es por medio de la adsorción que se logra la captura de especies de manera selectiva, el control de emisiones de contaminantes al ambiente; la refrigeración por adsorción mediante energía solar o combustibles no convencionales y para el almacenamiento de sustancias como el hidrógeno y metano, entre otras.

La teoría sobre el fenómeno de adsorción fue desarrollada por Langmuir [2] quien consideró que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. No hay interacción laterales entre las moléculas adsorbidas y el calor de adsorción es igual para todos los lugares independientemente de la fracción de la superficie cubierta.

La adsorción puede ser dividida en dos: la adsorción química (irreversible o quimisorción) y física (fisisorción), debido a los enlaces que se formen entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La fisisorción es caracterizada por: los enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals y dipolares), los bajos calores de adsorción, la reversibilidad en el proceso. Además las moléculas de adsorbato no son restringidas a sitios específicos y son libres para cubrir la superficie total del adsorbente y se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe también el nombre de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor [3,4].

En la quimisorción los enlaces entre el adsorbato/adsorbente son fuertes (iónicos o covalentes) debido a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química, además presenta altos calores de adsorción, irreversibilidad en el proceso, la adsorción solo se es posible en monocapas, entre otras [3,4].

Para distinguir entre fisorción y quimisorción se aplican distintos criterios experimentales, se usa la magnitud del calor de adsorción, la cual permite discriminar entre los dos tipos. Se reconoce como fisorción aquella cuyo calor de adsorción es inferior a 42 kJ/mol. La quimisorción libera alrededor de los 84 kJ/mol. En la zona intermedia la identificación es incierta [4].

## 1.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Una de las formas más habituales de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en seis formas tal como se presenta en la Figura 1. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer [5,6] y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**. Dependiendo de la forma de la curva se puede inferir acerca de la distribución de poros del material y/o de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, clasificándose de la siguiente manera [5,6]:

**Tipo I:** Materiales microporosos. Representa una adsorción en monocapa para la fisorción o quimisorción.

**Tipo II:** Materiales no porosos o macroporosos. Representa una adsorción en monocapa o multicapa sin restricciones. El punto **B** indica el valor de la presión relativa donde la adsorción por monocapa ha culminado e inicia la adsorción en multicapa.

**Tipo III:** Este tipo de isoterma se presenta en materiales no porosos o macroporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por

tanto, a presiones relativas bajas el efecto del campo de fuerzas no se observa (una pendiente baja) debido a las interacciones débiles entre la pareja adsortiva.

**Tipo IV:** La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

**Tipo V:** Se presenta en materiales mesoporosos debido a la presencia de histéresis en el proceso. Existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Esta isoterma es muy poco frecuente.

**Tipo VI:** Esta isoterma representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse por ejemplo, en la adsorción de Argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.

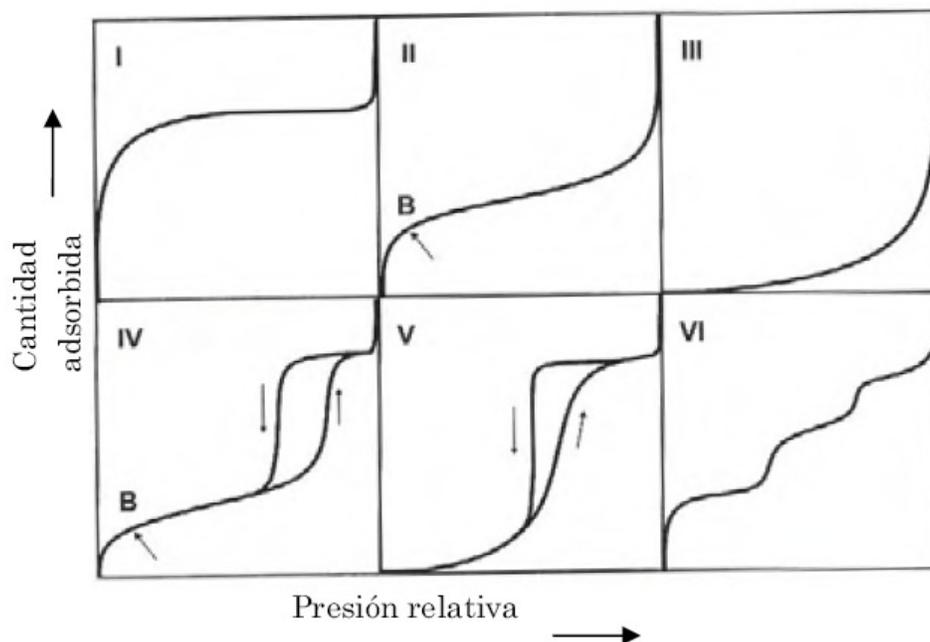


Figura 1. Clasificación de las isotermas según la IUPAC [5,6]

Existen diversas teorías implicadas en el análisis del equilibrio de adsorción. En los siguientes párrafos se destacan las características principales de aquéllas que se han usado por su relevancia en este trabajo o por el uso habitual que se hace de las mismas.

### 1.2.1. Modelo de Dubinin Astakhov (DA)

Con base en las analogías entre el proceso de adsorción y el de condensación se infirió la relación entre el potencial de adsorción y la presión relativa a través de la energía libre de Gibbs basado en la Teoría de Polanyi [7-9]. Esta relación se basa en considerar el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida idéntico al de una fase condensada, por lo que se conoce también como aproximación de condensación:

$$\Delta G = \bar{R}T \ln \left( \frac{P}{P_s} \right) = -A \quad (1)$$

Donde  $\bar{R}$  es la constante específica del gas,  $P$  y  $P_s$  son presión en equilibrio y presión de saturación, respectivamente.  $A$  es el trabajo molar de adsorción, el cual es una función de la temperatura de equilibrio, presión de saturación y de equilibrio.  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs.

A partir de la Teoría de Polanyi [7-9], Dubinin-Astakhov [10] formuló la primera teoría de llenado del volumen de microporo (TVFM), la cual es comúnmente usada para describir el equilibrio de materiales microporosos, especialmente el de carbones activos y zeolitas. Esta teoría esta representada matemáticamente por:

$$N_{ads} = N_{ads,max} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (2)$$

donde  $N_{ads,max}$  es la máxima cantidad adsorbida (masa de adsorbato /masa de adsorbente),  $E$  es la energía característica de adsorción  $n$  es un parámetro característico relacionado con la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Esta teoría se basa en el postulado de la temperatura invariante " $A = f(N_{ads})$ ", es decir, la representación gráfica del volumen adsorbido frente al potencial de

adsorción, lo que comúnmente se conoce como curva característica de adsorción de un adsorbente determinado. A su vez esta teoría es aplicada a la adsorción de una gran variedad de vapores a presiones relativas bajas y donde la influencia del área superficial de los macroporos y mesoporos es despreciable. La ecuación de equilibrio D-A tiene origen semi-empírico basados en las suposiciones de cambio de la energía potencial entre el adsorbato en fase gaseosa y adsorbida (condensada). Aunque algunos autores [11-13] han generado un significado físico a los parámetros incluidos en la isoterma de adsorción, partiendo de los fundamentos de la mecánica estadística.

### 1.2.2. Modelo de Dubinin Radushkevich (DR)

El modelo DR es una simplificación de la isoterma de Dubinin-Astakhov [10], donde el parámetro característico relacionado con la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es igual a 2. Este modelo es usado comúnmente para representar la adsorción de materiales de estructura microporosa homogénea y/o energéticamente homogéneos [14]. Para carbones activados típicos, el exponente  $n$  es igual a 2, el cual refleja el grado de homogeneidad de los microporos en el sólido y corresponde a la ecuación original postulada por Dubinin- Raduskevitch [15]:

$$N_{ads} = N_{ads,max} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^2 \right] \Leftrightarrow N_{ads} = N_{ads,max} \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln \left( \frac{P_s}{P} \right)}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

donde  $E_0$  es la energía característica de adsorción y  $\beta$  es un factor de escala. Esta ecuación prevé una relación lineal entre  $\ln(N_{ads} / N_{ads,max})$  y  $(\ln(P_s / P))^2$ , que se cumple en el rango microporoso de muchos adsorbentes [16]

### 1.2.3. Modelo de Dubinin-Raduskevich Modificado (MDR)

MDR [10] es una modificación del modelo propuesto por Dubinin-Radushkevich [15] con el fin de usarlo en adsorbentes con volúmenes grandes y con un número sustancial de cationes ubicados en sus cavidades (adsorbentes energéticamente

heterogéneos). Estas características en el adsorbente generan una curva DR con dos regiones: baja y alta cantidad adsorbida. En la región de baja cantidad adsorbida, la adsorción ocurre inicialmente en los sitios activos como resultado de las interacciones electrostáticas [10]. Después del bloqueo de estos sitios activos por las moléculas adsorbidas en ellos, los espacios libres de adsorción permanecen, los cuales son llenados en la siguiente etapa de adsorción como resultado de las fuerzas de dispersión y/o las fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas [10]. Este modelo está representado por:

$$N_{ads} = N_{ads,max1} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_1}\right)^2\right] + N_{ads,max2} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_2}\right)^2\right] \quad (4)$$

donde, el primer y segundo término del lado derecho de la ecuación (4) expresan la adsorción en los centros activos y la adsorción debida al resultado de las fuerzas de dispersión, respectivamente.

La capacidad límite de adsorción del adsorbente, es el concepto de la limitación del volumen de adsorción del material poroso, el cual está representado por la siguiente ecuación:

$$N_{ads,max} = N_{ads,max1} + N_{ads,max2} \quad (5)$$

donde  $N_{ads,max}$  es la máxima capacidad de adsorción.  $N_{ads,max1}$  y  $N_{ads,max2}$  es el número de centros activos en el adsorbente y la capacidad de adsorción como resultado de las fuerzas de dispersión, respectivamente.

#### 1.2.4. Calor isósterico de adsorción

El calor isósterico de adsorción es la energía disipada durante la adsorción [4,17]. Este puede ser calculado partiendo del equilibrio establecido entre la fase condensada y la fase gaseosa, reduciéndose a la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de adsorción.

Partiendo de la igualdad de la energía libre de Gibbs entre las fases involucradas se tiene [4,17]:

$$dG^{\alpha}\Big|_{N_{ads}} = dG^{\beta}\Big|_{N_{ads}} \quad (6)$$

como la energía libre de Gibbs esta definida por:

$$dG^{\alpha}\Big|_{N_{ads}} = \left( v dP^{sat} - S^{\alpha} dT \right)\Big|_{N_{ads}} \quad (7)$$

Introduciendo la ecuación (7) en (6) y reorganizando se tiene:

$$\frac{dP^{sat}}{dT}\Big|_X = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta v^{\alpha\beta}}\Big|_X \quad (8)$$

Reemplazando la definición de cambio entrópico para el equilibrio entre dos fases [4] se tiene que el calor isósterico de adsorción es una diferencia entre la entalpía molar de la fase gaseosa " $H_g$ ", y la entalpía molar de la fase adsorbida de la fase adsorbida,  $\overline{H}_n$  [18-21]:

$$Q_{isos} = \left( \frac{v_n}{v_g} - 1 \right) RZ \left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)\Big|_{N_{ads}} = H_g - \overline{H}_n \quad (9)$$

donde  $P$  y  $T$  son la presión y la temperatura de equilibrio, respectivamente.  $R$  es la constante de la ecuación de estado del gas evaluado,  $Z$  es el factor de compresibilidad ( $Z=1$  para un gas ideal y  $Z \neq 1$  para un gas real);  $v_n$  y  $v_g$  denotan

el volumen parcial de las especies adsorbidas y de la fase gaseosa, respectivamente.

Si se desprecia el volumen molar de la fase condensada respecto a la fase gaseosa y adicional se considera comportamiento de gas ideal para esta misma, se tiene la ecuación Clapeyron [4,17-21]:

$$-R \left. \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right|_{N_{ads}} = RT^2 \left. \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right|_{N_{ads}} = Q_{isost} \quad (10)$$

El calor isósterico obtenido por la ecuación Clapeyron es independiente de la temperatura y de la presión y se calcula con base en la pendiente de una línea recta que se construye cuando se relaciona “ $\ln P$ ” vs. “ $1/T$ ” [18-21].

Desde un conjunto de isósteras o datos experimentales para un equilibrio de fases entre un sólido y una fase gaseosa ( $T$ ,  $P$ ,  $N_{ads}$ ), es posible describir completamente el equilibrio de adsorción y evaluar el calor isósterico de adsorción usando la ecuación (10). El calor isósterico también puede ser obtenido como una función de la presión y temperatura usando simultáneamente la ecuación Clapeyron [4,17-21] y Dubinin – Astakhov [10]. Esta expresión puede ser obtenida derivando la ecuación DA respecto a la temperatura y despejando la presión en función de la temperatura [23]:

$$RT^2 \left. \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right|_X - RT^2 \left. \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} \right|_X = R \left( \frac{1}{D} \ln \left( \frac{W_0 \rho}{X} \right) \right)^{\frac{1}{n}} - \left( \frac{RTW_0}{nD} \right) \left( \frac{1}{D} \ln \left( \frac{W_0 \rho}{X} \right) \right)^{\frac{1}{n}-1} \frac{\partial \ln \left( \frac{\rho}{X} \right)}{\partial T} \quad (11)$$

Con base en el coeficiente de expansión térmica volumétrica “ $\alpha$ ”, el cual se define como [23]:

$$\alpha = -W_0 \frac{\partial \ln\left(\frac{\rho}{X}\right)}{\partial T} = \frac{W_0}{T^2} \frac{\partial \ln\left(\frac{\rho}{X}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (12)$$

Retomando la definición del calor isósterico (ver Eq. (10)) y la Eq. (12)), la Eq. (11) se expresa de la siguiente forma [23,24]:

$$Q_{isost} = Q_{vap} + RT \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) + \left(\frac{\alpha RT}{nD}\right) \left(T \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right)^{1-n} \quad (13)$$

La Ecuación (13) es conocida como la ecuación de Gibbs-Helmholtz, la cual está conformada por el calor latente de condensación, el trabajo molar de adsorción (el cambio de energía libre de adsorción) y entropía estándar de adsorción, respectivamente. Al comparar la ecuación de Gibbs-Helmholtz con la ecuación de Clapeyron, esta última no involucra el comportamiento descrito por el cambio entrópico [23,24].

### 1.2.5. Entropía estándar de adsorción

La entropía molar de adsorción referida a una presión estándar “ $P^0$ ” puede ser calculada a partir del calor isósterico de adsorción y de la ecuación (14) [4, 18-21]:

$$\Delta S^0 = S_{ads} - S_g^0 = R \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) - \frac{Q_{isost}}{T} \quad (14)$$

donde,  $S_{ads}, S_g^0$  corresponde a la entropía molar de adsorción del adsorbato adsorbido y de la fase gaseosa, respectivamente. En este trabajo se tomó como referencia la condición de  $P^0 = 101.33$  kPa y  $T = 373$  K.

### 1.2.6. Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs de adsorción es un criterio que define la condición de viabilidad y de espontaneidad para los procesos. Es decir, este criterio caracteriza la tendencia natural de un sistema a un cambio espontáneo [18-21].

Un acierto en la Teoría de Dubinin [8-10] es proponer una igualdad entre el trabajo molar de adsorción y la energía libre de Gibbs. Esta igualdad se planteo por las analogías entre el proceso de adsorción y el de condensación. Es decir, el comportamiento descrito por la fase adsorbida es idéntico al de una fase condensada, por lo que se conoce también como aproximación de condensación y puede ser calculada desde la ecuación (15):

$$\Delta G^0 = A = RT \ln \left( \frac{P^0}{P} \right) \quad (15)$$

donde  $A$  es el potencial de adsorción (trabajo molar de adsorción),  $T$  y  $P$  es la temperatura y presión en equilibrio. La energía libre de Gibbs es referida a una presión estándar " $P^0$ ".

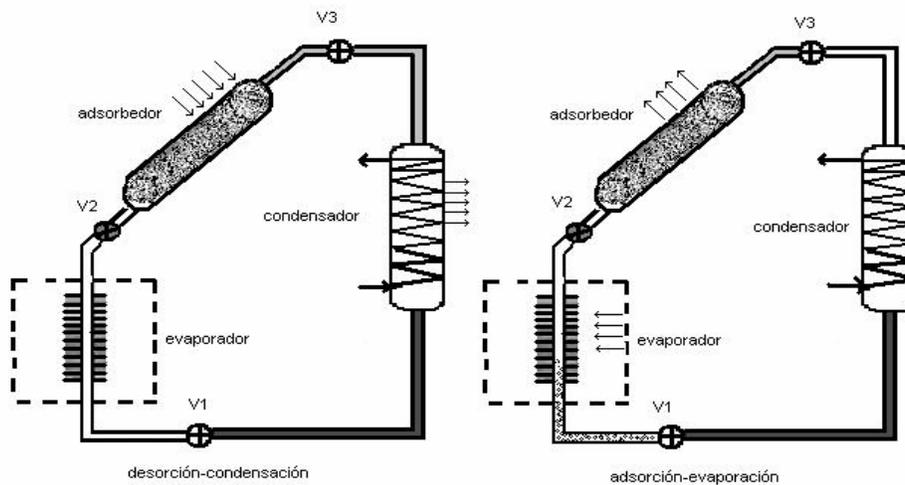
### 1.3. REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN

El ciclo de refrigeración más común es el ciclo de compresión de vapor (refrigeración tradicional). Sin embargo, existe otra alternativa para suplir las necesidades de refrigeración, utilizando como principio la adsorción, la cual utiliza sustancias que no generan impacto ambiental puesto que permite el aprovechamiento de energías alternativas como la solar, la biomasa o la utilización del biogás como combustible [25-28].

Los refrigeradores basados en la adsorción sólido-gas, representan una alternativa interesante, por la relativa facilidad y simplicidad de la tecnología y de su forma de operación. Su única diferencia con los refrigeradores convencionales, es que el compresor es sustituido por el generador, diferencia que tiene importantes implicaciones que no están presentes en los ciclos convencionales de refrigeración, tales como:

- El fluido de trabajo no sólo sufre cambios en volumen específico debido al cambio de fase. También varía la condición de presión y temperatura debido al proceso de adsorción-desorción. Por tal motivo no se pueden representar en diagramas  $P$  vs.  $v$  y  $T$  vs.  $S$ .
- El lecho de adsorbente fijo en el generador, necesariamente opera en forma discontinua. Por lo tanto, el ciclo completo del refrigerador será discontinuo.
- La energía para la operación del dispositivo puede ser térmica, usada para el calentamiento del generador. La energía solar puede ser usada para estos propósitos [22].

En la Figura 2 se presenta un esquema teórico del refrigerador por adsorción, el cual se compone de una válvula de estrangulamiento (V1), un evaporador, un condensador, dos válvulas (V2 y V3) y el adsorbedor o generador.



**Figura 2. Esquema del refrigerador por adsorción.**

Un ciclo teórico típico de refrigeración por adsorción, comprende cuatro etapas:

1. Una etapa de evaporación-adsorción, etapa en el cual se obtiene el efecto refrigerante.

2. Una etapa de calentamiento isostérico (cantidad adsorbida constante) en el generador.
3. Una etapa de desorción-condensación.
4. Una etapa de enfriamiento isostérico en el generador.

En la siguiente sección se ahondará aún más en el funcionamiento de este tipo de equipos de refrigeración.

### **1.3.1. Ciclo teórico de refrigeración por adsorción**

El comportamiento descrito por cada una de las etapas en los sistemas de refrigeración se describe a continuación:

*Etapa 1*, comportamiento isobárico, la cantidad adsorbida aumenta mientras la temperatura del sistema disminuye, el paso representa la adsorción del fluido en el adsorbente. Es en esta etapa que se logra el efecto frigorífico deseado.

*Etapa 2*, existe un calentamiento isostérico con aumento en la presión del sistema, este es el fenómeno transitorio para llegar al punto de desorción del adsorbato.

*Etapa 3*, se produce la desorción del adsorbato. En este paso se observa el calentamiento isobárico del sistema, propiciando una disminución de la cantidad adsorbida por el efecto de la desorción. El material desorbido es condensado.

*Etapa 4*, existe un enfriamiento isostérico del sistema con disminución de la presión, debido a la disipación de calor del sistema al ambiente.

Este ciclo teórico puede ser representado esquemáticamente en un diagrama  $P$  vs  $T$  o en un diagrama Clapeyron ( $\ln P$  vs  $1/T$ ), combinado con un diagrama de volumen adsorbido  $N_{ads}$  vs  $T$  (ver Figura 3). Las cantidades graficadas en la Figura 3 son relativas al generador y la numeración de los pasos corresponde a las definiciones de las diferentes etapas mencionadas. La Figura 3 presenta un ciclo ideal de refrigeración por adsorción. En un diagrama de este tipo, las etapas de cantidad adsorbida constante son llamadas convencionalmente etapas isóstericas, las cuales usualmente son líneas rectas en un diagrama Clapeyron.

Las etapas de un ciclo simple operado con energía solar se describen a continuación:

- Al principio de la mañana, el generador se encuentra a baja temperatura y presión, y su contenido en adsorbato es elevado (punto 1-2). La concentración en este punto es  $N_{ads,max}$ . Conforme el absorbe la radiación solar, se incrementan la temperatura y la presión, a cantidad adsorbida constante (etapa 2).
- Cuando la presión se iguala a la presión de saturación del fluido a la temperatura del condensador (punto 2-3), comienza la condensación. La fase de condensación (etapa 3) tiene lugar a presión constante y dura mientras el calentamiento sobre el generador es suficiente.
- Al finalizar el día (punto 3-4), el generador comienza a enfriarse y a reducirse la presión en el circuito. En principio el enfriamiento es a concentración constante (etapa 4), pero cuando la presión cae hasta el valor de la presión de saturación a la temperatura del evaporador, comienza la evaporación (etapa 1) en el cual el calor necesario para su evaporación es obtenido del recinto que busca ser enfriado y durante la cual el refrigerante vuelve a ser adsorbido y tiene lugar la producción de frío. El proceso dura hasta que la concentración sea máxima en el generador.

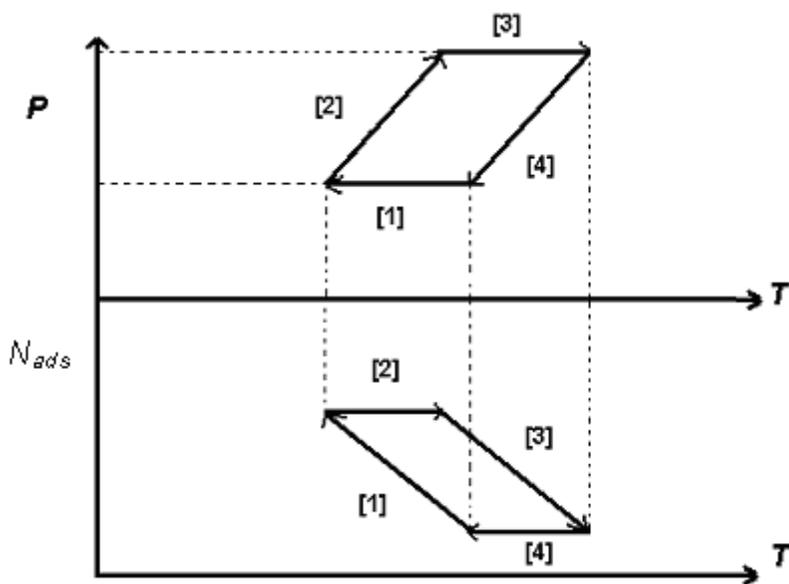


Figura 3. Ciclo termodinámico ideal del refrigerador por adsorción.

En la refrigeración por adsorción se pueden usar diversas parejas adsorbato – adsorbente. A continuación se presenta un listado de algunas parejas adsorbivas con sus respectivos coeficientes de operación (COP), temperatura de condensación, evaporación y regeneración reportados en la bibliografía (ver Tabla 1).

Tabla 1. Desarrollo de sistemas de refrigeración por adsorción, Adaptado Ref. [29]

<b>Autores</b>	<b>Pareja de adsorción</b>	<b>Temp. de condensación. (°C)</b>	<b>Temp. de evap. (°C)</b>	<b>Temp. de regener. (°C)</b>	<b>COP</b>	<b>Utilización y/o Aplicación</b>
Meunier et al. (1990);  Meunier y Hischler (1979)	LH+metanol DEG+metanol  PKST+metanol AC35-3+metanol BPL+metanol NORIT RB+metanol	30	-5	70-145	0.33  0.33 0.33	Producción de hielo
Meunier et al.(1979)	Zeolita 13X + agua	30 50	5 5	70 150	Varía con T	
Meunier (1984);  Meunier et al.(1979).	Zeolita 13X-Metanol  Zeolite-agua AC35-metanol	Tc=30°C, Ta=20°C	- 10	varias		
Pons y Guillemot (1986)  Grenier et al.	AC-metanol  NaX zeolita-agua	Tc=Ta=25°C  Tc=32	Te=-5°C  Te=1	Tg=110°C  Tg=118°C	0.12  0.105	30 – 35 kg / día 7 kg/m <sup>2</sup>

<b>Autores</b>	<b>Pareja de adsorción</b>	<b>Temp. de condens. (°C)</b>	<b>Temp. de evap. (°C)</b>	<b>Temp. de regener. (°C)</b>	<b>COP</b>	<b>Utilización y/o Aplicación</b>
Trombe y Foex (1982)		25				4 kg/m <sup>2</sup>
Sumathy et al.	AC–metanol	35	-6	100	0.1-0.12	4.5 kg/día
Pons y Guillemot (1986)	AC–metanol	T <sub>c</sub> =T <sub>a</sub> =25°C	T <sub>e</sub> =-5°C	T <sub>g</sub> =110°C	0.12	30 – 35 kg / día
Grenier et al.	NaX zeolita–agua	T <sub>c</sub> =32	T <sub>e</sub> =1	T <sub>g</sub> =118°C	0.105	7 kg/m <sup>2</sup>
Meunier (1984); Meunier et al.(1979)	Zeolita 13X+agua	26 31 48	0 0 0	91 11 121	0.14 0.095 0.04	
William et al.; Meunier et al. (1979) Meunier (1986)	NH <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O  LiBr Z13X Z4A–Water	  20 30	  -5 -10	  40 150	  <0.32	
Critoph et al. (1987); Critoph (1988); Critoph y Vogel (1986)	Z5A  Z13X AC2207C+R11 R12 R22 R114 AC+Metanol.	30	-10	Desde 70 hasta 140	0.13 0.19 0.15 0.50	
Simonot-Grange y Guillemot (1994)	Z4A–H <sub>2</sub> O  Z13X–metanol					

<b>Autores</b>	<b>Pareja de adsorción</b>	<b>Temp. de condensa. (°C)</b>	<b>Temp. de evap. (°C)</b>	<b>Temp. de regener. (°C)</b>	<b>COP</b>	<b>Utilización y/o Aplicación</b>
Tchernev	Zeolita-agua	40				40 kg/día
Tchernev	Zeolita-agua	40		15		Para almacenar 60 litros de leche
Meunier et al. (1979)	Zeolita-agua	<43	4			Refrigeración
Bougard (1986)	Carbón activado-amoniaco	20	-5			
Tchernev	Z13X-agua	40	0	120	0.15	Refrigeración
Sakoda y Motoyuki.	Silica gel-agua	35	5	100		8 kg/día
Wang et al.	Shanghai YKAC-metanol	15	-10	87	0.046	

Dependiendo el tipo de aplicación a nivel residencial o industrial (acondicionamiento de aire, refrigeración, congelación, entre otras) se selecciona la pareja adsortiva.

### **1.3.2. Adsorbentes**

Los sólidos se clasifican de acuerdo con el tamaño de poro. Un sólido es microporoso siempre y cuando el diámetro de poro sea menor a 2 nm, es mesoporoso cuando el ancho del poro se encuentre entre 2 y 50 nm. Los sólidos macroporosos son los que tienen poros de tamaño superior a los 50 nm [4]. Esta clasificación no es arbitraria y se deriva del comportamiento de las moléculas adsorbidas en los poros. Para sólidos mesoporosos se presenta una condensación del adsorbato formando un menisco (condensación capilar). Como consecuencia de esto aparece una histéresis durante la etapa de desorción. La histéresis resulta de una progresiva condensación del adsorbato en el poro

durante la adsorción, con la formación de un menisco en el poro. La presión de vapor encima del menisco decrece con el tamaño del poro. Debido al pequeño radio de curvatura, los poros más pequeños son desorbidos tarde [4].

El límite de 50 nm entre mesoporos y macroporos, es un poco más artificial y corresponde a un límite práctico del método usado para obtener la distribución de poros basado en la histéresis.

En la Tabla 2 se presenta algunos adsorbentes, hidrofóbicos e hidrofílicos comunes en sistemas de refrigeración alternativa. Este tipo de adsorbentes esta caracterizados por la afinidad que tiene su superficie con el agua.

**Tabla 2. Tipos de Adsorbentes y algunas características relevantes [30]**

SUSTANCIA	CARACTERÍSTICAS
Sustancias Adsorbentes Hidrófilas	
Sílice	Químicamente inerte, no es tóxico, no combustible, no corrosivo
Alúmina activada	Es óxido de aluminio en forma porosa, obtenido por deshidratación de hidratos de aluminio.
Zeolitas (naturales)	Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme. Pueden adsorber: H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH
Tamices moleculares o Zeolitas sintéticas	Se fabrican de manera artificial y son análogas a las naturales. Pueden llegar hasta temperaturas de 500 °C sin cambiar sus propiedades
Cloruro de Litio	Es una sal higroscópica. Permanece sólida hasta que se satura de agua, momento este en el que pasa a ser líquida. Se puede usar con CH <sub>3</sub> OH y C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Cloruro de Calcio	También es una sal higroscópica Permanece sólida hasta que se satura de agua, momento este en el que pasa a ser líquida. Se puede usar con CH <sub>3</sub> OH y C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Sustancias Adsorbentes Hidrófobas	
Carbón activado	Se producen mediante proceso Físico o Químico. En polvo y pellets. Usos variados (Purificación de aire, separando N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> , Purificación de agua, Antídoto en envenenamiento), refrigeración, entre otras.

Sin embargo, recientemente se han utilizado los SHS como una alternativa a los materiales porosos comúnmente usados en los sistemas de refrigeración por adsorción, debido a las altas capacidades de adsorción y bajas temperaturas de regeneración de estos sorbentes, lo cual permitirá disminuir los tiempos de ciclo y mejorar considerablemente el coeficiente de desempeño.

Estos materiales son también llamados adsorbentes selectivos del agua (SWS o SHS). Son sistemas conformados por (dos fases): una matriz porosa (soporte) y sustancias higroscópicas, impregnadas en la superficie del soporte [31].

Los SHS poseen características intermedias entre sólidos adsorbentes, sales higroscópicas y líquidos absorbentes. La capacidad de adsorción de estos materiales pueden ser controlados por [31]:

- La estructura del poro del soporte.
- La cantidad de sal impregnada en la superficie del adsorbente.
- La naturaleza química de la sal impregnada.

Aristov et al. [31-34] han sido los pioneros en la síntesis de SWS mediante la impregnación de sales higroscópicas ( $\text{CaCl}_2$ , LiBr, LiCl, etc.) en las cavidades porosas de las matrices usadas como soportes (sílice, grafito, MCM-41, etc.) para múltiples aplicaciones industriales: refrigeración y aire acondicionado por sorción, bombas de calor, producción de agua dulce por la deshumidificación del aire, almacenamiento de energía, entre otras. Sin embargo aún queda mucho camino por recorrer, en la síntesis de nuevos materiales soportados. La evaluación de diferentes sales en diferentes soportes donde se valore la porosidad y hasta la misma técnica de preparación de estos materiales.

#### **1.4. CONCLUSIONES PARCIALES**

Los sistemas convencionales de refrigeración pueden ser sustituidos por sistemas de refrigeración basados en la adsorción de gases o vapores en sólidos porosos, evitando altos consumos de energía eléctrica e impactos nocivos al ambiente. Sin

embargo este tipo de tecnología presenta una serie de limitantes basadas primordialmente en el tipo de adsorbente utilizado. Algunos autores [30-34] han propuesto el uso de materiales soportados o compuestos (sales impregnadas en sólidos porosos), en los cuales se toman las mejores características entre los adsorbentes químicos y físicos, para mejorar los coeficientes de desempeño y los tiempos de ciclo.

En el siguiente capítulo se analizarán las características y las propiedades de los soportes (sílice "SiO<sub>2</sub>" y zeolita 13X "Z") y de los materiales soportados (CaCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, LiBr/SiO<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>/Z y MgCl<sub>2</sub>/Z) usados para la adsorción de agua.

## 1.5. REFERENCIAS *CAPÍTULO 1*

1. Reporte IPSE 2000. [www.ipse.gov.co](http://www.ipse.gov.co)
2. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916)
3. S. Lowell, et al., Power Surface Area and Porosity, Springer, Netherlands, 1984.
4. F. Rouquerol, et al., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1999.
5. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 209 (1938).
6. S. Brunauer. The adsorption of gases and vapours, Oxford University Press, Oxford, 1940.
7. A. Eucken, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 16, 345 (1914).
8. M. Polanyi, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 16, 1012 (1914).
9. M. Polanyi, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 18, 55 (1916).
10. M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Russ. Chem. Bulletin. 1, 17 (1971).
11. J. Seifert y G. Emig, Int. Chem. Eng. 1, 31 (1991).
12. N.D. Hutson and R.T. Yang, Adsorption 3, 189 (1997).
13. S. G. Chen, R. T. Yang. Langmuir 10, 4244 (1994).

14. J. Sores. Desenvolvimento de novos adsorventes e processos híbridos em reforma catalítica por vapor de água. Tesis Doctoral. Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis. (2003).
15. M.M. Dubinin y L.V. Radushkevich. Proc. Acad. Sci. 55, 331 (1947).
16. S.J. Gregg y K.S.W Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London (1982).
17. J. M. Smith, H.C Van Ness y M.M. Abbott. Introducción a la Termodinámica en ingeniería Química, McGraw-Hill, (1997).
18. M. Bülow, D. Shen, S. Jale, Appl. Surf. Sci. 196, 157 (2002).
20. D. Shen, M. Bülow, Micropor. Mesopor. Mater. 22, 237 (1998).
21. M. Bülow, D. Shen, In: F. Meunier (Ed.), Fundamentals of Adsorption-6, Elsevier, Paris, France, 1998, pp. 87.
22. A.P.F. Leite y M. Daguinet, Energy Convers. & Manag. 41, 1625 (2000).
23. A. Chakraborty, B. B. Saha, S. Koyama, K. C. Ng, Appl. Phys. Lett. 89, 171901 (2006).
24. M.M. Dubinin, J. Colloid Interf. Sci. 23, 487 (1967).
25. Meunier, F. Sep. Technol. 3, 143 (1993).
26. Meunier, F. Appl. Therm. Eng. 18, 715 (1998).
27. Restuccia, G. Cacciola, R. Quagliata. Int. Jour. Ener. Res. 12, 101 (1988)
28. Lu. Y.Z., Wang R.Z., Zhang M., Jiangzhou S. Energy convers. and Manag. 44, 1733 (2003).
29. Cortés, F. Modelamiento del proceso de adsorción y desorción de metanol en un lecho de carbón activado para la aplicación en sistemas de refrigeración solar por adsorción intermitente. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. (2006).
30. N.C. Srivastava e I.W. Eames, Appl. Therm. Eng. 18, 707 (1998)
31. Y. I. Aristov, G. Restuccia, G. Cacciola, V. N. Parmon, Appl. Therm. Eng. 22 (2), 191 (2002).
32. Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, G. Cacciola, G. Restuccia, React. Kinet. Catal. Lett. 59 (2), 325 (1996).

33. K Daou, R. Z. Wang, Z. Z. Xia, Appl. Therm. Eng. 26 (1), 56 (2006).
34. G. Restucia, A. Fremi, S. Vasta, Y. I. Aristov, Int. J. Refrig. 27, 284 (2004).

## **2. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SOPORTADOS**

Este capítulo presenta los materiales utilizados como soportes y el método de síntesis de los SHS. Además de los equipos y métodos experimentales usados para la caracterización cuantitativa como cualitativa de los sorbentes (área superficial, diámetro promedio de poro, tamaño de los cristales de las sales impregnadas, SEM) y la medición de los datos de equilibrio de sorción. Además se presenta un novedoso método teórico-experimental basado en la Teoría de Polanyi [2-8] para la construcción de isósteras de adsorción, el cual reduce el tiempo experimental con respecto a otras técnicas experimentales (Método Isósterico de Sorción "SIM", Analizador Termogravimétrico "TGA", Espectrómetro de Masas "MS") y herramientas computacionales (Dinámica Molecular y Monte Carlo) usadas comúnmente.

### **2.1. MATERIALES ADSORBENTES**

Una zeolita tipo Faujasita fue usada como soporte para la preparación de los SHS-Z. Este material microporoso exhibe una red tridimensional con cavidades grandes formadas a través de los canales donde las moléculas se difunden. La red está formada tetrahedralmente por  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$ , la cual globalmente está cargada negativamente y es balanceada por un catión de  $\text{Na}^+$  esparcido en múltiples sitios de la estructura porosa. También fue usada la Sílice como material mesoporoso para el soporte de las sales higroscópicas evaluadas:  $\text{LiBr}$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$ . Tanto la zeolita 13X como la sílice son productos comerciales y pueden ser obtenidos en Sigma Aldrich.

Para la preparación de las sales higroscópicas soportadas en materiales porosos fue usada una técnica húmeda incipiente [1]. Para el proceso de síntesis, la sal higroscópica fue disuelta en una cantidad mínima de agua determinada a partir de la solubilidad y del volumen de poro del soporte. Los materiales porosos fueron impregnados con la disolución. Después los materiales obtenidos fueron secados a  $120^\circ\text{C}$ . Los soportes serán referidos en el texto como S y Z para la sílice y la zeolita 13X, respectivamente. Para las sales higroscópicas soportadas (SHS)

serán referidas en el texto con el nombre del soporte seguido del catión y del porcentaje en peso de la sal higroscópica utilizada. Por ejemplo, S<sub>Ca3</sub> significa un SHS preparado con sílice y contiene 3 wt% de CaCl<sub>2</sub>.

Las muestras fueron caracterizadas por la adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C. Las isotermas de nitrógeno fueron obtenidas en un Autosorb-1 de Quantacrome después de la desgasificación de las muestras alrededor de 12 horas sometidas a 140°C y un alto vacío (10<sup>-6</sup> mbar). Los datos experimentales fueron analizados por la ecuación de BET obteniendo el área superficial específica S<sub>BET</sub>. El volumen y el tamaño de los meso y los microporos fueron obtenidos mediante las ecuaciones BJH y Dubinin-Raduskevich-Stoeckli, respectivamente.

También se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un difractómetro de rayos X (XRD). Los experimentos de SEM fueron llevados a cabo en un Leo 1430VP (20 kV), equipado con un detector de electrones secundario y un sistema de microanálisis INCA de energía dispersiva (EDS). XRD se realizó con difractómetro Philips PW1710 usando radiación Cu K $\alpha$ . El tamaño medio de cristal de la sal en la superficie del soporte fue obtenido aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción principal.

## **2.2. MÉTODO EXPERIMENTAL**

### **2.2.1. Método con base en el analizador Termogravimétrico (TG)**

El analizador termogravimétrico está compuesto por una unidad TA instruments y un saturador (baño térmico). El vapor de agua es generado en un baño de aceite térmico el cual posee un control de temperatura. El adsorbente es puesto en el horno del TG el cual tiene un calentador radiante para mantener la temperatura constante de la muestra hasta alcanzar el equilibrio. El equilibrio de adsorción fue medido para diferentes temperaturas y presiones.

La muestra es calentada alrededor de 4 horas a 450°C o 350°C (zeolita 13X y SHS o sílice, respectivamente) en una atmósfera inerte, para tal efecto una corriente de Helio fluye a través de ella. Después de la regeneración del adsorbente a alta temperatura, el sistema es tomado a la temperatura deseada y el helio saturado con agua (a una temperatura fija de saturación) es constantemente alimentada al horno hasta que el sistema alcance el equilibrio.

Luego la temperatura es incrementada y el nuevo equilibrio es medido a presión constante. Este procedimiento es repetido para diferentes presiones de vapor, cambiando la temperatura del baño térmico. Para evitar la condensación, el horno y la tubería se mantiene a una temperatura al menos 10-20°C más alta que la temperatura de saturación del vapor de agua. Esto fue logrado por unas cintas calentadoras que permitían el calentamiento de las tuberías, que a su vez fueron aisladas para evitar pérdidas de calor al ambiente y posibles condensaciones, no deseadas.

El sistema se consideró en equilibrio termodinámico a la presión y temperatura deseada cuando la masa del sistema (masa adsorbida + masa de adsorbente) permanecía constante alrededor de 1-2 h. La reproducibilidad del método fue chequeado repitiendo al menos dos veces el experimento y fue menor al 4%.

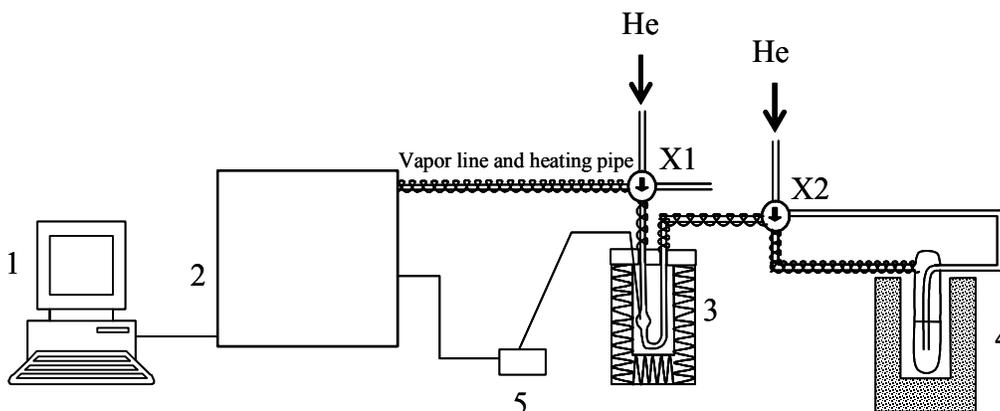
## **2.2.2. Método basado en la espectrometría de masas**

Un novedoso método experimental fue usado para obtener el equilibrio de adsorción de agua en sílice, zeolita 13X, SHS-S y SHS-Z, el cual es mostrado en la Figura 4. El método experimental está compuesto por un espectrómetro de masas (MS y Computador), un reactor y un evaporador (saturador y baño térmico). El vapor es generado en el baño térmico a diferentes temperaturas, con las cuales se puede determinar la presión de vapor deseada para la operación del equipo. La muestra del adsorbente (<0.08 g) es localizada en el reactor el cual tiene horno para mantener la temperatura de operación controlada en el proceso adsorptivo. Posteriormente, el reactor es calentado para desorber la masa de agua previamente adsorbida en la superficie del adsorbente. Esta cantidad desorbida de agua es medida por el MS a diferentes presiones y temperaturas.

El procedimiento experimental que se lleva a cabo en el método MS es el siguiente: La muestra se calentó alrededor de 4 horas a 450°C en una atmósfera inerte, para tal efecto una corriente de Helio es bombeada a través del adsorbente a 60 ml/min. Después de la regeneración del adsorbente a altas temperaturas, el reactor es llevado a la temperatura deseada de operación y la corriente de helio puro se cambió por una corriente de helio saturado con agua (a una temperatura

fija en el saturador para controlar la presión de saturación), la cual es constantemente alimentada al horno hasta que se alcanzó el equilibrio termodinámico (alrededor de 2 horas). Nuevamente, el helio saturado con agua es cambiado a helio puro y la muestra es calentada a una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta 450 °C para desorber la masa de agua previamente adsorbida en la superficie del adsorbente, la cual es medida en el MS. Este procedimiento es repetido a diferentes temperaturas y presiones de vapor.

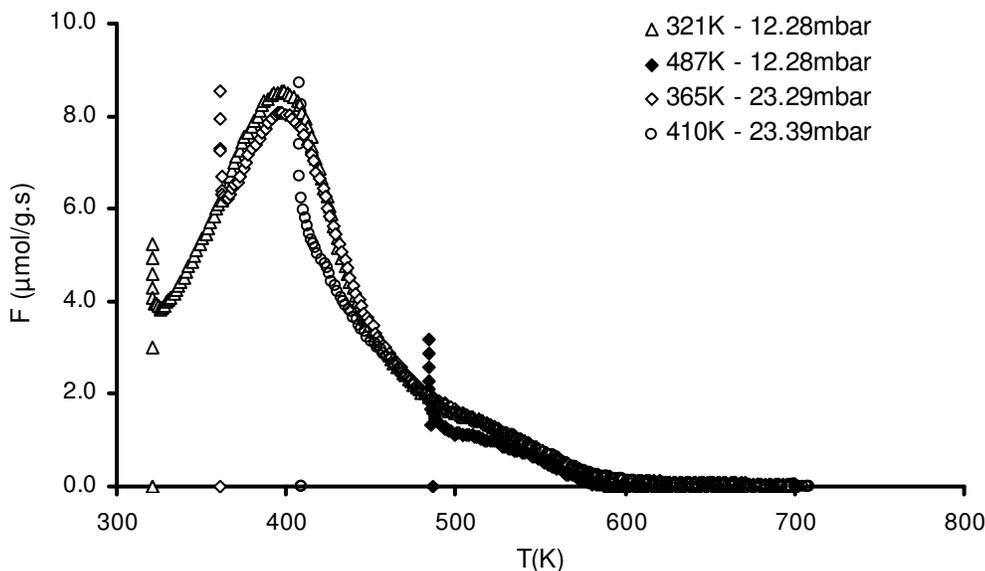
Para evitar la condensación, el horno y la tubería se mantiene a una temperatura al menos 10-20 °C más alta que la temperatura de saturación del vapor de agua. Esto fue logrado por unas cintas calentadoras que mantienen las tuberías en la temperatura deseada, que a su vez fueron aisladas para evitar pérdidas de calor al ambiente y posibles condensaciones, no deseadas.



**Figura 4. Esquema del MS: (1) Computador, (2) Espectrómetro de masas, (3) Reactor y horno, (4) Baño termostático y saturador, (5) Controlador de temperatura y transductor, (X1-X2) Válvulas**

El sistema fue considerado en equilibrio termodinámico a la presión y la temperatura deseada cuando la cantidad de agua desorbida es igual a diferentes tiempos de tratamiento de la muestra en una atmósfera de helio saturada con agua (He-H<sub>2</sub>O). La reproducibilidad de las medidas fue corroborada repitiendo la prueba al menos en tres ocasiones y fue menor al 2%.

En la Figura 5 se muestra los perfiles de desorción de agua después de su adsorción a diferentes presiones de vapor y temperaturas de equilibrio.



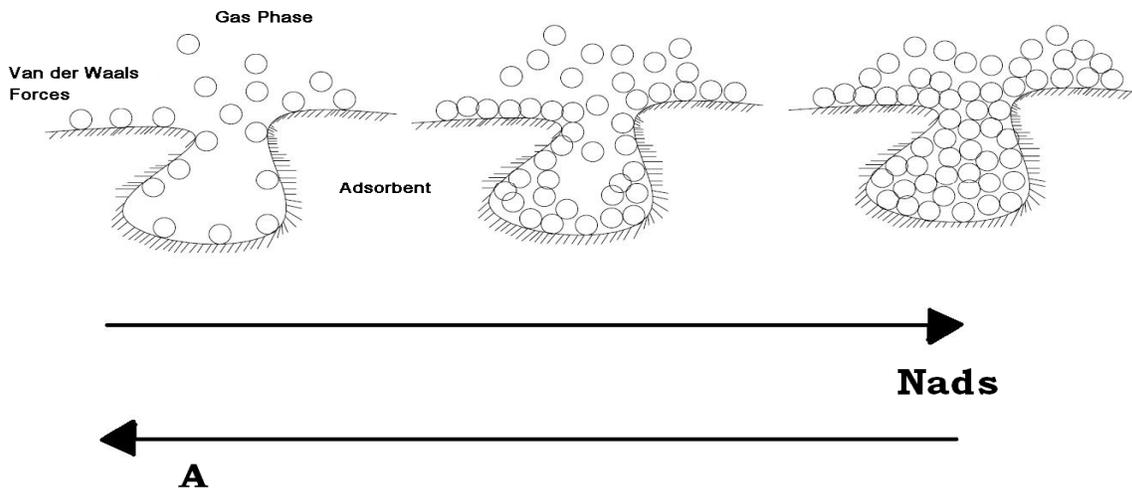
**Figura 5. Perfil de la desorción del agua a diferentes presiones y temperaturas de adsorción de agua en zeolita 13X.**

Los perfiles encontrados fueron usados para obtener el contenido de agua adsorbida en los adsorbentes a diferentes condiciones de operación.

### 2.2.3. Método novedoso para la construcción de isósteras

En 1914, una teoría fue propuesta por Eucken [2] y Polanyi [2-8] para la descripción del fenómeno de adsorción, la Teoría del Potencial de Adsorción. Esta teoría es comúnmente llamada Teoría de Polanyi (PT). La suposición fundamental de esta teoría es basada desde los trabajos de Saussure, tomado desde la Ref. [8]. La suposición fundamental de TP es que cada capa adsorbida es considerada como un espesor de adsorbato organizado por películas, es decir, una adsorción multicapa de densidad decreciente cuando la distancia desde la superficie aumenta.

El concepto básico de la Teoría de Polanyi [3-8] incluye el potencial de adsorción y la curva característica de adsorción. La curva característica presenta una relación simple entre el potencial de adsorción y la distancia desde la superficie del sólido (ver Figura 6). La distancia desde la superficie del sólido puede ser expresado en términos de cantidad adsorbida.



**Figura 6. Esquema de un sistema de adsorción donde las moléculas están capturadas bajo la influencia de las fuerzas de Van der Waals cercano a la superficie de los poros.**

Polanyi [3-8] asumió que el potencial de adsorción es independiente de la temperatura. Esto significa que la curva característica de adsorción es independiente de la temperatura. De este enunciado es posible decir que las fuerzas de van der Waals son independientes de la temperatura. Sin embargo, para moléculas polares, como el agua esto no es del todo cierto. La principal suposición de esta teoría está dado por [3-8]:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N_{ads}} = 0 \quad (16)$$

donde,  $T$  es la temperatura del sistema,  $A$  es el potencial de adsorción y  $N_{ads}$  es la cantidad adsorbida en equilibrio.

La ecuación (16) expresa la temperatura invariante del gráfico de adsorción relativa como una función del potencial de adsorción, como una consecuencia directa de la Teoría de Polanyi [3-8].

El potencial de adsorción está dado por:

$$A = \bar{R}T \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \quad (17)$$

donde,  $\bar{R}$  es la constante universal de los gases,  $P_s$  es la presión de saturación y  $P$  es la presión de equilibrio.

Con la curva característica construida es posible determinar las isothermas de adsorción a otras temperaturas. Sin embargo, la Teoría de Polanyi [3-8] no ofrece una ecuación definitiva para representar las isothermas de adsorción [8].

El método que se propone en esta tesis está basado en la Teoría de Polanyi [3-8] "PT". Este modelo se puede obtener tomando la ecuación (16) e integrarla bajo una condición isósterica ( $N_{ads} = \text{constante}$ ) y reemplazar la ecuación (17). De esta forma es posible construir las isósteras de adsorción usando un solo dato experimental, en consecuencia:

$$\ln P_i = \ln P_{si} - \left(\frac{T_1}{T_i}\right) \ln\left(\frac{P_{s1}}{P_1}\right) \quad (18)$$

La ecuación (18) es un método efectivo y novedoso para la construcción de isósteras de adsorción, el cual reduce considerablemente el tiempo experimental respecto a cualquier otro método experimental comúnmente usado.

## 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.3.1. Características superficiales de los soportes y los SHS

Las características superficiales de los soportes y de los SHS-S o SHS-Z son compiladas en la Tabla 3. La muestra S es un material mesoporoso con tamaño

promedio de poro ( $\overline{d_p}$ ) de 8.2 nm, mientras que la muestra Z es un material microporoso con un valor  $\overline{d_p}$  de 1.0 nm.

**Tabla 3. Características superficiales de los soportes y los SHS**

Muestra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\overline{d_p}$ (nm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)
S	312	8.2	1.26
SLi17	268	8.8	1.17
SMg17	238	8.2	0.98
SCa17	244	8.7	1.06
SCa26	170	8.3	0.71
SCa33	134	8.0	0.65
Z	729	1.0	0.30
ZMg17	380	1.1	0.18
ZCa3	386	1.1	0.19
ZCa17	373	1.1	0.18

La deposición de las diferentes sales no afecta considerablemente el valor  $\overline{d_p}$  de los SHS, sin embargo reduce el volumen de poro original ( $V_p$ ) y el área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ). La reducción de esos parámetros incrementa cuando el contenido de sal higroscópica incrementa (ver Tabla 3).

### 2.3.2. Equilibrio de adsorción de agua en zeolita 13X

Las zeolitas 4A y 13X han sido usadas ampliamente como adsorbentes por sus características en los sistemas de refrigeración por adsorción y aplicaciones de bombas de calor [9-11]. Estos tipos de zeolitas han sido evaluadas y comparadas, obteniendo que la zeolita 13X tiene una mejor eficiencia termodinámica y potencia que la zeolita 4A en aplicaciones de refrigeración y bombas de calor por sorción [9, 12, 13].

Muchos trabajos han sido publicados basados en la determinación del equilibrio de adsorción de agua en zeolita 13X para múltiples aplicaciones. Entre ellos se destacan: Dubinin et al. [7], Meunier [14], Stach et al. [15] and Wu et al. [16] los cuales usaron la teoría de Dubinin [7] de llenado de poro para describir el equilibrio de adsorción de la pareja adsorptiva agua/zeolita 13X. De acuerdo a esta teoría, cada isósteras construida esta representada por una línea recta de igual potencial de adsorción ( $A = cte$ ).

Similarmente, Amar et al. [17] usaron la isoterma de tres términos de Langmuir. Para este caso, las isósteras de adsorción son completamente lineales, de igual forma que en la teoría del llenado de poro [5,7]. Cacciola y Restuccia [9] reportan el conjunto de isósteras para esta pareja como líneas rectas desde 10 a 200 mbar. Adell and Petrissans [18] midieron las isotermas de adsorción de distintas parejas adsorptivas desde 80 a 130 °C usando una técnica de cromatografía de gases. Los autores [18] dentro de su investigación incluyen la pareja adsorptiva agua/zeolita 13X. El conjunto de isósteras obtenidas a través de las isotermas de adsorción, son líneas rectas desde 0 a 10 mmHg.

Por su parte, Lu et al. [19] presentan las isobaras de adsorción de agua en zeolita. Las isósteras obtenidas desde las isobaras de adsorción presentan un comportamiento irregular para presiones entre 40 – 60 mbar “desviación de las isósteras de la linealidad”. Aunque los autores asumen un comportamiento lineal de las mismas, este resultado revela un comportamiento interesante e inusual en el rango de operación de los sistemas de refrigeración y bombas de calor por adsorción.

### **2.3.2.1. Isobaras e isósteras**

En la Figura 7 se muestra las isobaras de adsorción a presiones desde 12.28 a 73.84 mbar, y un rango de temperatura entre 50 y 230 °C obtenidos por TG. Las isobaras presentan un comportamiento completamente bivalente propio de un adsorbente físico. Además, es posible concluir desde la isobara de 73.84 mbar que el método experimental es reproducible y que la pareja adsorptiva para este rango de operación no exhibe histéresis.

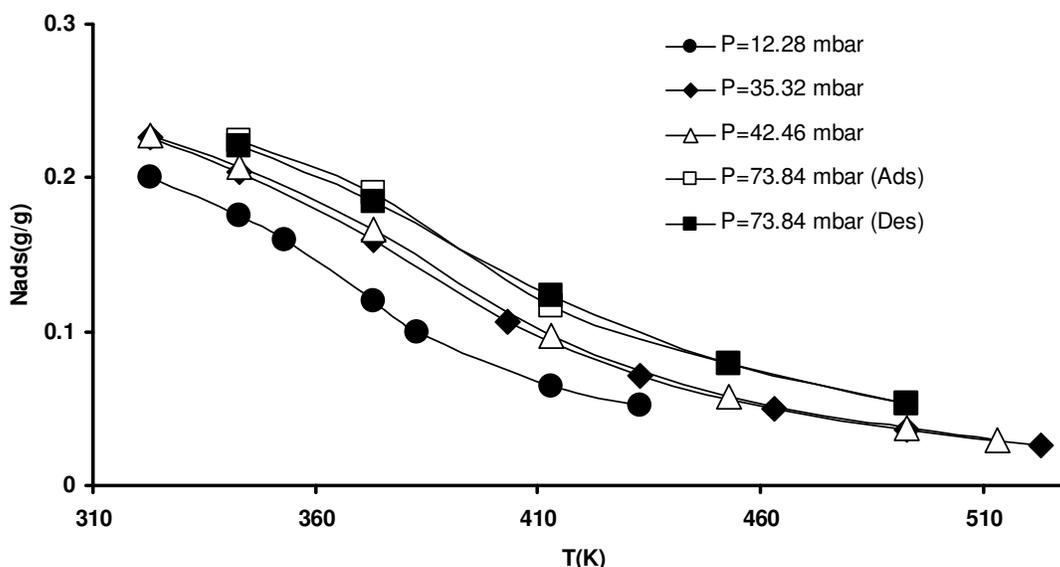


Figura 7. Isobaras de adsorción de agua/zeolita 13X.

El conjunto de isósteras obtenidas desde las isobaras presentan una desviación de la linealidad (ver Figura 8), corroborando lo encontrado accidentalmente por Lu et al. [19] en su trabajo. De hecho el comportamiento usual de las isósteras es su linealidad en un diagrama Clapeyron, siempre y cuando la suposición de la independencia del calor isósterico respecto a la temperatura se cumpla [20].

Las isósteras obtenidas para la pareja evaluada presentan un cambio de pendiente alrededor de ~43 mbar y 74 mbar, por lo tanto un cambio en sus propiedades.

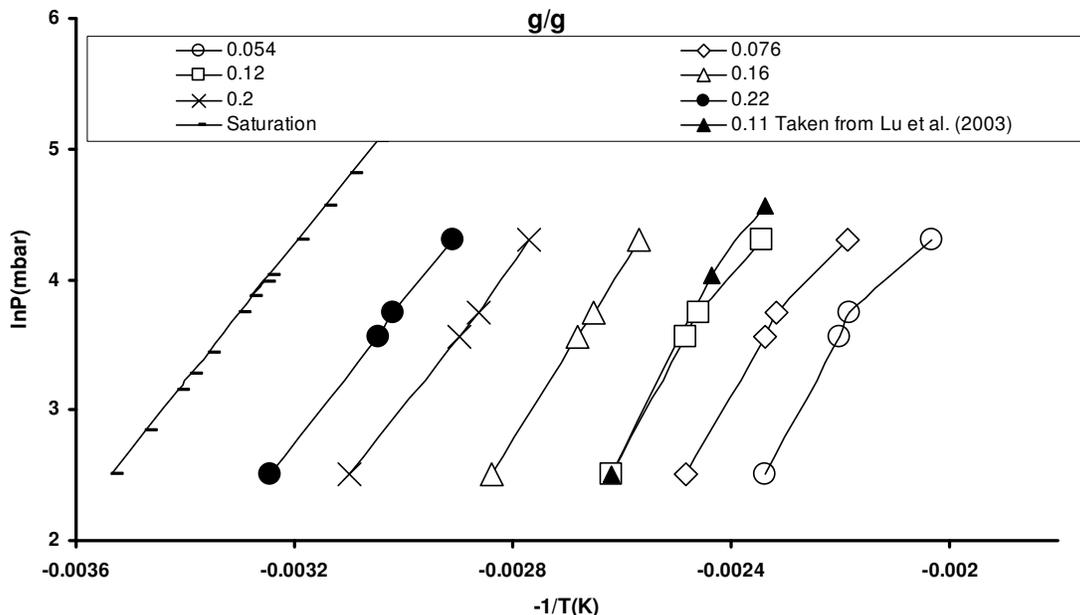


Figura 8. Isósteras de agua en zeolita 13X.

Según Bülow et al. [21] la desviación de la linealidad de las isósteras puede ser explicada por las siguientes razones:

- i) El comportamiento de la fase gaseosa esta representa por un gas real (el uso de la presión en vez de la fugacidad).
- ii) El volumen molar de la fase adsorbida puede no ser despreciable con respecto a la fase gaseosa.
- iii) La condición isósterica es violada,  $N_{ads} \neq cte$

Sin embargo, estas tres razones no explican la desviación de la linealidad. Debido a que las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó este estudio: i) el comportamiento descrito por la fase gaseosa es ideal, ii) el volumen molar de la fase adsorbida puede ignorarse respecto a la fase gaseosa y iii) las isósteras presentan una condición isósterica real. Adicional, el adsorbato no se encuentra en una región donde su estado este indeterminado, es decir, que las condiciones de operación se encuentren cerca al punto triple o un punto de saturación.

Este comportamiento puede ser debido a la heterogeneidad energética del adsorbente, el cual facilita la formación de cluster del adsorbato polar utilizado. Para entender mejor el comportamiento de las isósteras se optó por dividir el rango de operación en dos: bajas (<43 mbar) y altas presiones (>43 mbar).

A bajas cantidades adsorbidas y bajas presiones existen interacciones entre las moléculas de agua de la fase gaseosa con los centros activos de la zeolita, mediante fuerzas electrostáticas (ácido Brönsted). A altas presiones y bajas cantidades adsorbidas, después del bloqueo de los sitios activos por las moléculas adsorbidas de agua, el agua de la fase condensada interactúa con otras moléculas de agua mediante fuerzas de dispersión (enlaces de hidrógeno), generando bajas energía de interacción [5]. Este comportamiento es evidenciado en los valores de “Energía libre de Gibbs” para las dos regiones evaluadas (HP and LP) a baja  $N_{ads}$ , bajo una condición isósterica ( $N_{ads}=cte$ ).

Cuando la cantidad adsorbida es alta y se acerca a la saturación del adsorbente, las isósteras no presentan desviación desde la linealidad. En otras palabras, la desviación decrece con el incremento de la cantidad adsorbida, porque la energía de interacción obedece únicamente a un promedio de las interacciones de agua con otras moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno y/o llenado de poro.

### 2.3.2.2. Calor isósterico de adsorción

En la Figura 9 se presenta el calor isósterico para bajas y “altas” presiones calculadas desde la ecuación (13). A bajas y a altas presiones el calor isósterico fue calculado tomando como base los datos experimentales reportados para una presión de 12.28 y 42.46 mbar, respectivamente. Para esta región el método de Dubinin [5,7] es adecuado para representar el comportamiento de esta pareja adsortiva.

A bajas presiones, el calor isósterico decrece con la cobertura. El calor isósterico disminuye fuertemente desde 3500 a 3200 J/g con un incremento en la cantidad adsorbida de 0.06 a 0.12 g/g, luego este decrece gradualmente hasta 0.2 g/g. Este resultado revela la heterogeneidad energética del adsorbente debido a que el calor isósterico decrece a medida que la cantidad adsorbida aumenta.

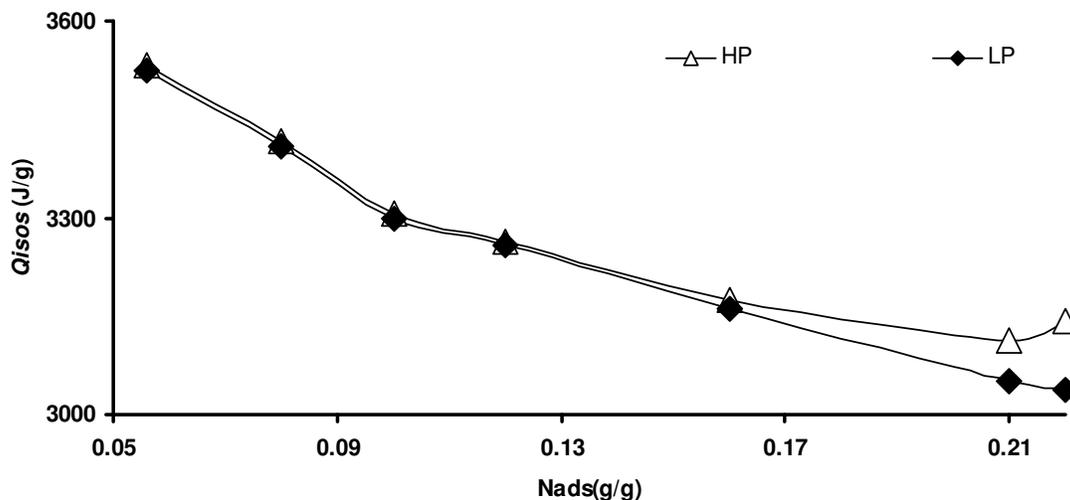


Figura 9. Calor isósterico para la pareja agua/zeolita 13X

A altas presiones, el calor isósterico tiene un comportamiento similar al de baja presión. El calor decrece desde 3500 a 3100 J/g entre 0.056 a 0.22 g/g.

### 2.3.2.3. Entropía estándar de adsorción

En la Figura 10 se presenta la entropía estándar de adsorción como una función de la cantidad adsorbida calculada con la ecuación (14), referida a una presión y temperatura de 101.33 kPa y 373 K, respectivamente. A bajas presiones, la entropía estándar decrece ligeramente desde -5.4 a -6.5 J/g.K para un rango de cantidad adsorbida de 0.056 a 0.21 g/g. Luego decrece fuertemente desde -6.5 a -7.0 J/g.K con un incremento de cantidad adsorbida de 0.1 g/g.

A alta presión, la entropía estándar decrece casi en línea recta desde 0.056 a 0.16 g/g. En todo el rango de cantidad adsorbida evaluada, la entropía tiene un comportamiento similar al reportado por la región de baja presión. Desde un punto de vista entrópico, a altas presiones, las moléculas de agua están más fuertemente adsorbidos que en la región de baja presión, como es de esperarse.

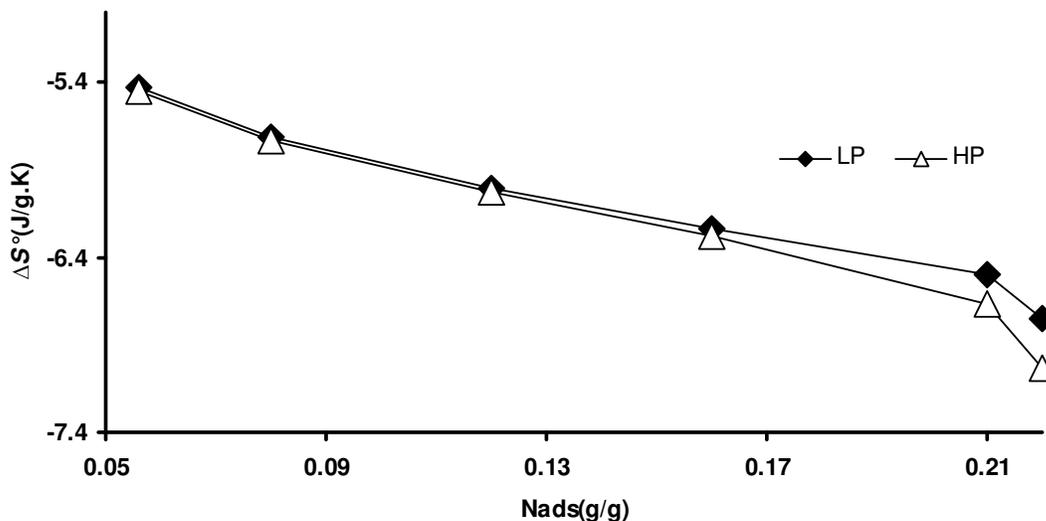


Figura 10. Entropía estándar de adsorción para la pareja agua/zeolita 13X

#### 2.3.2.4. Energía libre de Gibbs

La Figura 11 presenta la variación de la energía libre de Gibbs con la cantidad adsorbida. Tanto para la región de baja como de alta presión la energía libre de Gibbs incrementa desde valores negativos a cero. Este resultado demuestra la consistencia termodinámica de los datos experimentales obtenidos. Los valores más negativos de  $\Delta G^0$  en la región de alta presión indican un proceso de adsorción exotérmico más fuerte que a bajas presiones y que las moléculas de agua están más fuertemente confinadas en la superficie de zeolita para cantidades adsorbidas inferiores a 0.11 g/g.

La diferencia existente entre las dos regiones existentes (alta y baja presión) a bajas coberturas (<0.16 g/g) explican la desviación de las isósteras respecto a la linealidad. Contrario a lo que sucede a coberturas superiores a 0.16 g/g, donde las dos regiones tiene el mismo valor de  $\Delta G^0$  y las isósteras son completamente lineales (ver Figura 8).

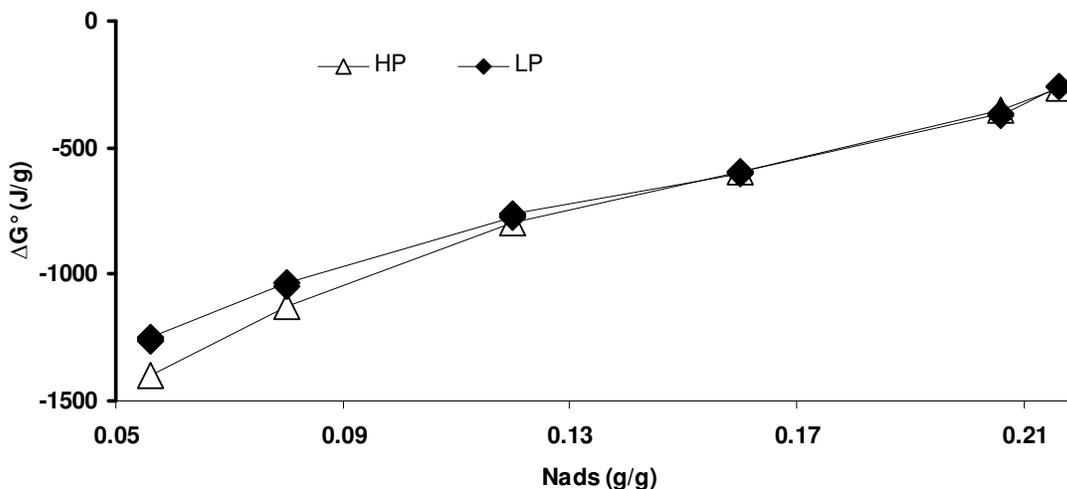


Figura 11. Energía libre de Gibbs para la pareja agua/zeolita 13X

### 2.3.2.5. Curva característica

La teoría de DA postula la temperatura invariante como una función del potencial de adsorción, basado en la teoría de Polanyi [3-8]. La curva característica fue utilizada para validar los datos experimentales obtenidos con el método propuesto basado en la espectrometría de masas. En la Figura 12 se presenta la validación del método experimental MS con el TG para la misma pareja adsorptiva, obteniendo un comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo muy similar entre las dos técnicas. Con esto se puede concluir que el nuevo método experimental para determinar el equilibrio de adsorción es consistente en términos de reproducibilidad y confiabilidad.

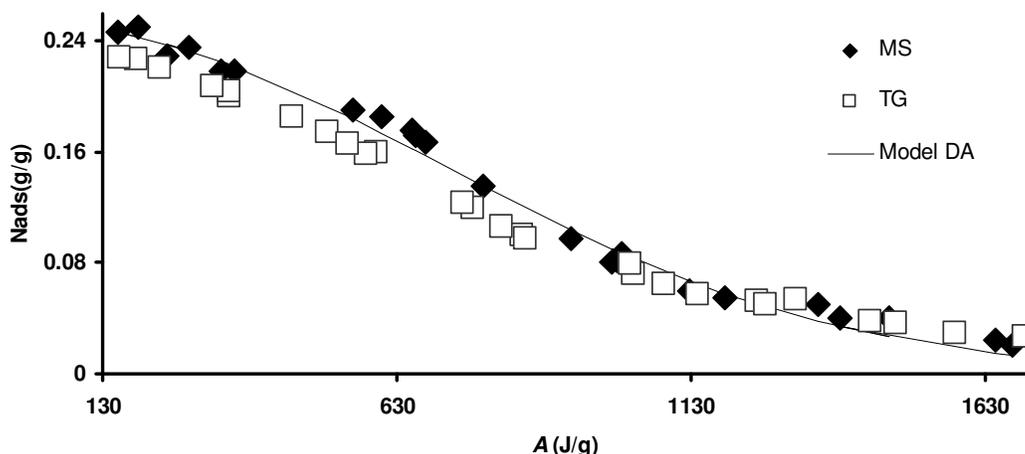


Figura 12. Curva característica para la pareja agua /zeolita 13X.

Además se observó un ajuste de los datos experimentales con la ecuación DA para deducir sus parámetros (ver Figura 12). Donde se encontró lo siguiente,  $N_{ads,max} = 0.24$  g/g,  $E = 947$  kJ/kg y  $n = 1.6$  con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.997$ . El modelo fue aplicado a un amplio rango de potenciales de adsorción (ca.  $130 < A < 1650$ ). Sin embargo este modelo no explica el comportamiento inusual presentado por las isósteras de adsorción a bajas cantidades adsorbidas. Para tal efecto se realizará un análisis con otros modelos termodinámicos basado y no basados en la Teoría de Polanyi [3-8] para describir el comportamiento de esta pareja.

### 2.3.2.6. Validación con modelos basados en la Teoría Dubinin-Polanyi

Algunos trabajos han sido publicados acerca del modelado del equilibrio de adsorción de agua-zeolita 13X [5, 9-18], los cuales usaron la teoría de llenado de poro o el modelo de Langmuir para describir el equilibrio de adsorción. Sin embargo ninguno de los modelos utilizados por estos autores [5, 9-18] predicen o explican las desviaciones de la linealidad de las isósteras, como es este caso en particular.

A partir de los datos experimentales se ha construido la Figura 13, donde se observa claramente la no linealidad entre  $\ln(N_{ads})$  y  $(T \ln(P_s/P))^2$  para el intervalo de presión de equilibrio evaluada. El modelo ajustado para estos datos

experimentales fue el DR, el cual presenta dos rectas para representar el comportamiento descrito por la pareja adsorbtiva agua-zeolita 13X. El modelo fue ajustado para un rango amplio de cantidad adsorbida ( $0.05 \text{ g/g} < N_{\text{ads}} < 0.22 \text{ g/g}$ ).

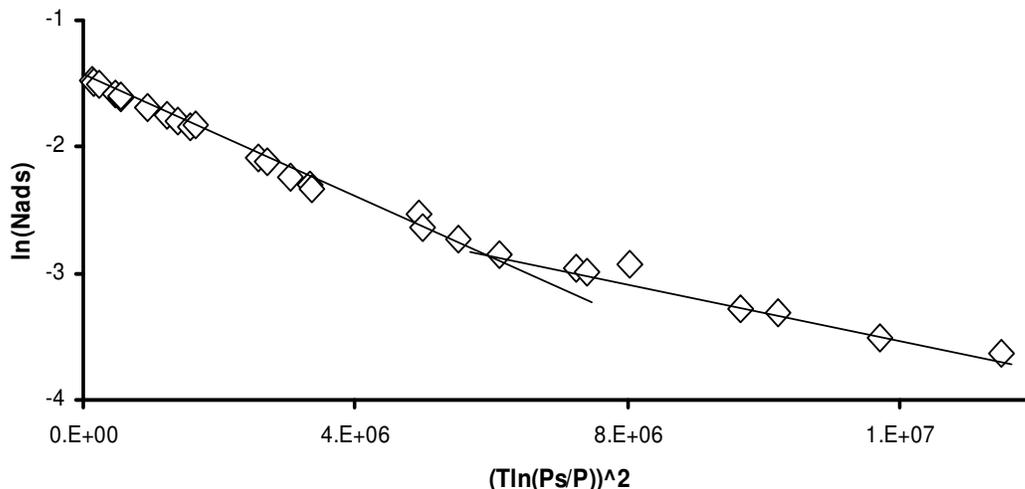


Figura 13. Curva característica DR para la pareja agua-zeolita 13X.

Para tal efecto, los datos experimentales fueron evaluados con modelos más generales. En la Figura 14 se presentan el ajuste de diferentes modelos a los datos experimentales obtenidos para la pareja agua-zeolita 13X con una termobalanza. Los parámetros obtenidos para el modelo DA son:  $N_{\text{ads,max}} = 0.2519 \text{ g/g}$ ,  $E = 983.7 \text{ kJ/kg}$ ,  $n = 2.028$  con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.9892. Los parámetros MDR obtenidos son los siguientes:  $N_{\text{ads,max1}} = 0.2449$ ,  $N_{\text{ads,max2}} = 0.01 \text{ g/g}$ ,  $E1 = 950.9 \text{ kJ/kg}$ ,  $E2 = 2247 \text{ kJ/kg}$ ; con  $R^2$  0.9894.

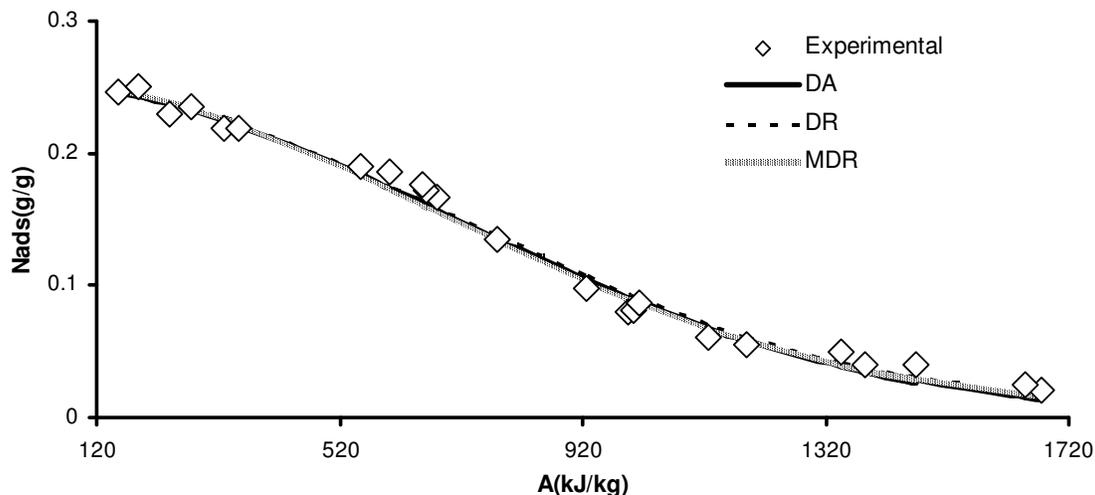


Figura 14. Comparación de datos experimentales y de teóricos (DA, DR, MDR) en una curva característica.

Por su parte, los parámetros obtenidos para el modelo DR son los siguientes:  $N_{ads,max} = 0.2529$  g/g,  $E = 996.1$  kJ/kg con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9883$ . Sin embargo ninguno de los tres modelos evaluados predice correctamente el comportamiento descrito por las isósteras de adsorción para esta pareja a bajas cantidades de adsorción. Aunque sus ajustes son extremadamente buenos.

### 2.3.2.7. Ciclo termodinámico de refrigeración

El ciclo de refrigeración es representado por el diagrama Clapeyron (ver Figura 15). Durante la etapa de calentamiento isósterico el generador es llevado de  $T_A$  a  $T_B$ . Cuando la presión del generador alcanza la presión del condensador, sistema sigue en su calentamiento hasta la  $T_C$ . Durante esta etapa el agua es condensada. Luego el generador es enfriado isóstericamente hasta  $T_D$ . Cuando la presión del generador alcanza la presión del evaporador, el sistema es enfriado hasta la  $T_A$ . En esta etapa se produce el efecto frío deseado.

Todas las etapas del ciclo pueden ser representadas mediante el modelo matemático propuesto por Cacciola & Restuccia [9], con el cual se puede obtener

el coeficiente de operación y las cargas térmicas necesarias en cada una de las etapas. Este modelo puede ser descrito de la siguiente forma:

- Etapa calentamiento isósterico

$$Q_{IH} = M_z (C_{pz} + N_{ads,max} C_{pw}) (T_2 - T_1) \quad (16)$$

Donde  $M_z$  es la masa de zeolita,  $C_{pz}$ ,  $C_{pw}$  son el calor específico de la zeolita y agua adsorbida, respectivamente.

- La etapa desorción – condensación esta conformado por el calor necesario para la desorción “ $Q_{des}$ ” y por el calor sensible “ $Q_{sd}$ ”:

$$Q_D = Q_{des} + Q_{sd} \quad (17)$$

donde,

$$Q_{des} = M_z \int_{N_{ads,max}}^{N_{ads,min}} Q_{isos} dN_{ads} \quad (18)$$

$$Q_{sd} = M_z \left[ C_{pz} (T_C - T_B) + C_{pw} \int_{T_B}^{T_C} N_{ads} dT \right] \quad (19)$$

- Enfriamiento isósterico:

$$Q_{IC} = M_z (C_{pz} + N_{ads,min} C_{pw}) (T_C - T_D) \quad (20)$$

- La etapa evaporación-adsorción esta conformada por el calor de adsorción “ $Q_{ads}$ ” y el calor disipado al ambiente “ $Q_{sa}$ ”. La energía necesaria para el calentamiento del vapor desde la temperatura de evaporación a la de adsorción es ignorada.

$$Q_A = Q_{ads} + Q_{sa} \quad (21)$$

donde,

$$Q_{ads} = -M_z \int_{N_{ads,min}}^{N_{ads,max}} Q_{isos} dN_{ads} \quad (22)$$

$$Q_{sa} = M_z \left[ C_{pz} (T_D - T_A) + C_{pw} \int_{T_D}^{T_A} N_{ads} dT \right] \quad (23)$$

El calor entregado al evaporador " $Q_{vap}$ " esta determinado por:

$$Q_{evap} = M_z (N_{ads,max} - N_{ads,min}) Q_{vap,T_{evap}} \quad (24)$$

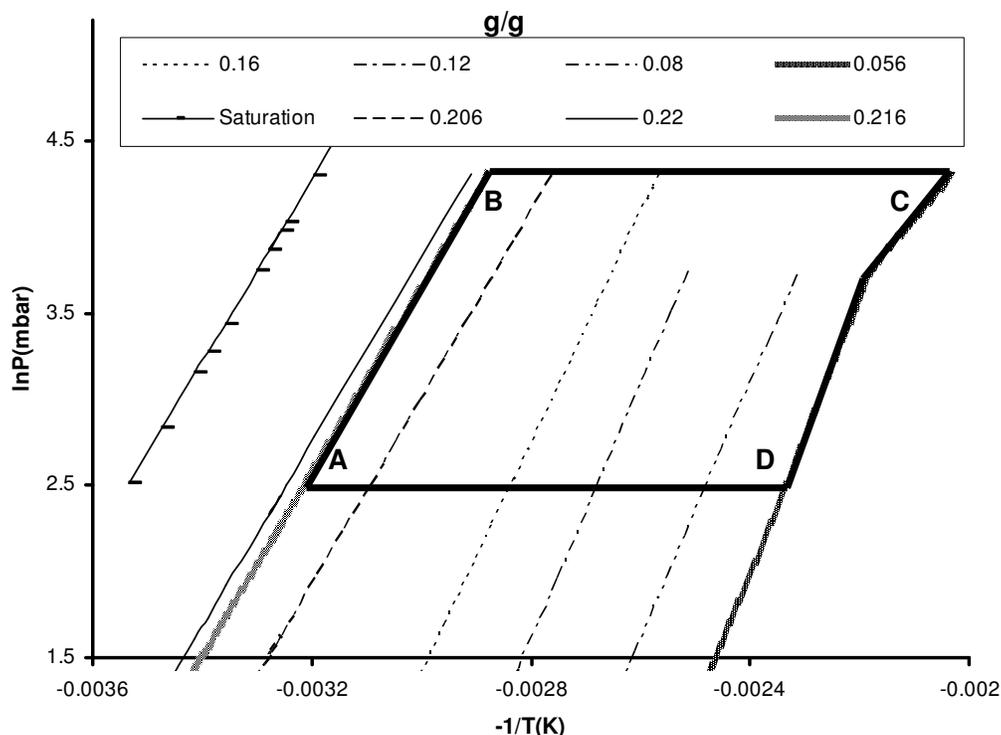
donde  $Q_{vap,T_{evap}}$  es el calor latente de vaporización a la temperatura de evaporación.

El calor sensible es despreciado.

El coeficiente de operación para los sistemas de enfriamiento " $COP_C$ " esta determinado por:

$$COP_C = \frac{Q_e}{Q_{IH} + Q_D} \quad (25)$$

Las contribuciones fueron calculadas con el modelo de Cacciola y Restuccia [9]. El valor calculado del  $COP_C$  fue 1.44 para la pareja agua/zeolita 13X. Este dato se encuentra dentro de los valores típicos para una zeolita comercial [9]. Sin embargo, este dato podría ser más alto, alrededor de un 12%, si las isósteras no presentarán la desviación de la linealidad.



**Figura 15. Ciclo termodinámico de una maquina de refrigeración por adsorción usando como pareja adsortiva agua/zeolita 13X.**

### 2.3.3. Equilibrio de adsorción de agua en SHS

Recientemente los sistemas de refrigeración por adsorción han sido ampliamente investigados, especialmente por la posibilidad de mejorar los coeficientes de operación (COP) de estas maquinas. Para lograr mejoras en el coeficiente de desempeño se deben usar adsorbentes que presenten mayores capacidades de adsorción que los convencionales y que reduzcan el tiempo de ciclo. En esta sección se presentará la síntesis de nuevos materiales adsorbentes que vayan en la dirección de aumento del COP de los sistemas de sorción.

La sílice y las zeolitas son los adsorbentes más comunes en este tipo de tecnología, más aún cuando se habla de agua como adsorbato, debido a su gran afinidad [11]. Sin embargo estos materiales porosos presentan una baja capacidad de adsorción y en algunos casos altas temperaturas de desorción. Por su parte, los materiales soportados (SHS o SWS) han demostrado ser una alternativa viable

debido a tener capacidades de adsorción y temperaturas mas bajas de regeneración que los adsorbentes comúnmente utilizados.

Aristov et al. [22-26] han sido los pioneros en la síntesis de los SWS (adsorbentes selectivos al agua), mediante la impregnación de diferentes sales higroscópicas ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ , etc.) en las cavidades de algunas matrices porosas (sílice, grafito, MCM-41, etc.) para múltiples aplicaciones (sistemas de refrigeración por adsorción, bombas de calor, producción de agua dulce por la deshumidificación del aire, entre otras). Los SWS han sido sintetizados por el método de impregnación por exceso de solución, el cual consiste en tener una suspensión entre el soporte y la solución acuosa de la sal higroscópica deseada, durante un tiempo de 2 horas aproximadamente. Seguido de una evaporación y secado del adsorbente (impregnación por exceso de solución). Sus estudios muestran que las capacidades de adsorción pueden alcanzar 0.7– 0.75 kg de agua por 1 kg de adsorbente seco. Trabajos similares se han llevado a cabo por Jäenchen et al. [27,28] para almacenamiento de energía térmica y Daou et al. [23] para sistemas de acondicionamiento de aire, producción de agua dulce por deshumidificación del aire y almacenamiento de energía usando matrices porosas impregnadas con una solución acuosa. Hai-Jun et al. [29-31] sintetizaron una serie de materiales compuestos de  $\text{LiCl}$  y arcilla, los cuales fueron preparados mediante mezcla física. La capacidad de sorción es de 0.44 y 0.31 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ / kg de adsorbente a 750 y 1500 Pa, respectivamente. Estos materiales compuestos tiene una capacidad de sorción mucho mayor que los adsorbentes comúnmente usados: zeolita 13X y 4A, sílice y carbón activo.

La porosidad del soporte y le método de preparación del soporte catalizado tiene una gran influencia en la dispersión y la actividad de la fase activa, como es conocido en la catálisis heterogénea [1]. Por lo tanto algunos autores [22-31] han usado distintas técnicas de síntesis de estos materiales soportados. El proceso sol-gel para la sorción de agua en  $\text{SiO}_2\text{-LiBr}$ , ha sido utilizado, observando una fuerte dependencia del contenido de la sal higroscópica utilizada [24]. El proceso de impregnación por exceso de solución [22, 23, 25-31] y el sol-gel [26] han sido ampliamente utilizadas para la síntesis de materiales soportados. Ambos métodos generan una distribución uniforme de nanopartículas confinadas en los poros de la matriz, lo que mejora la capacidad de adsorción [22, 26]. Sin embargo es posible llegar a un mejoramiento de las propiedades adsortivas de los adsorbentes soportados si el método de preparación llegará hacer un método alternativo al

método sol-gel y el de exceso de solución, tal como el método de humedad incipiente, muy utilizada en la catálisis heterogénea.

A continuación se analizará el efecto de porosidad en la sorción de agua en materiales híbridos obtenidos mediante la impregnación de una sal higroscópica en un material poroso. Para tal efecto, fueron evaluados dos soportes: i) sílice mesoporosa y ii) zeolita 13X microporosa. El método de impregnación utilizado para la preparación de los materiales soportados fue la técnica de humedad incipiente.

### **2.3.3.1. Efecto de la naturaleza de sal higroscópica en la sorción de agua en los SHS**

En la Figura 16 se presentan las isobaras de sorción de agua a 12.3 mbar en sílice (S), SLi17, SMg17 y SCa17. Los SHS-S presentan una capacidad de sorción mucho mayor en todo el rango de temperatura estudiado. Ninguna isobara bajo estas condiciones de operación muestra una meseta indicativa de la formación de un hidrato. Las diferencias son más marcadas a bajas temperaturas, en las cuales la capacidad de sorción puede llegar a ser cuatro veces mayor, en el peor de los casos (SLi17). A 25°C el mejor SHS-S es el SCa17, el cual sorbe 0.33 g/g mientras que el soporte "S" sorbe 0.06 g/g. El tamaño medio del cristal de  $\text{CaCl}_2$  en la superficie de sílica gel es alrededor de 35 nm, el cual es un valor cercano al tamaño medio de poro.

Desde el punto de vista de la regeneración de estos materiales soportados, el agua se desorbe por completo a bajas temperaturas (100-110°C). De hecho para el SCa17, 0.33 g de agua por gramo de adsorbente puede ser desorbido por completo con un incremento de temperatura de 25 a 100°C.

La cantidad de agua sorbida en los SHS-S varía en el siguiente orden: SCa17>SLi17≈SMg17>>S. Como se mencionó anteriormente el cloruro de calcio " $\text{CaCl}_2$ " fue la sal higroscópica que llevo a la mejor capacidad de adsorción entre los SHS-S, por lo tanto fue elegida para estudiar el efecto del contenido de sal (entre 17 y 33 wt%) en el soporte de sílica gel.

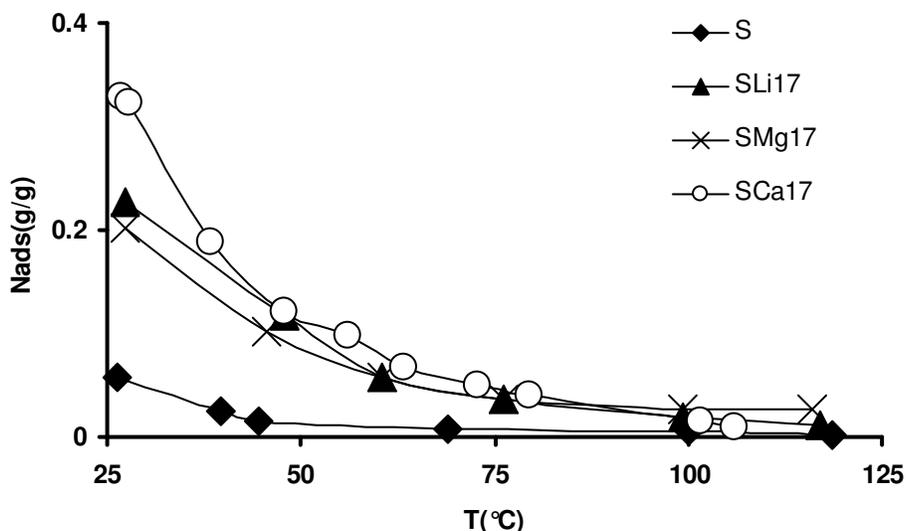
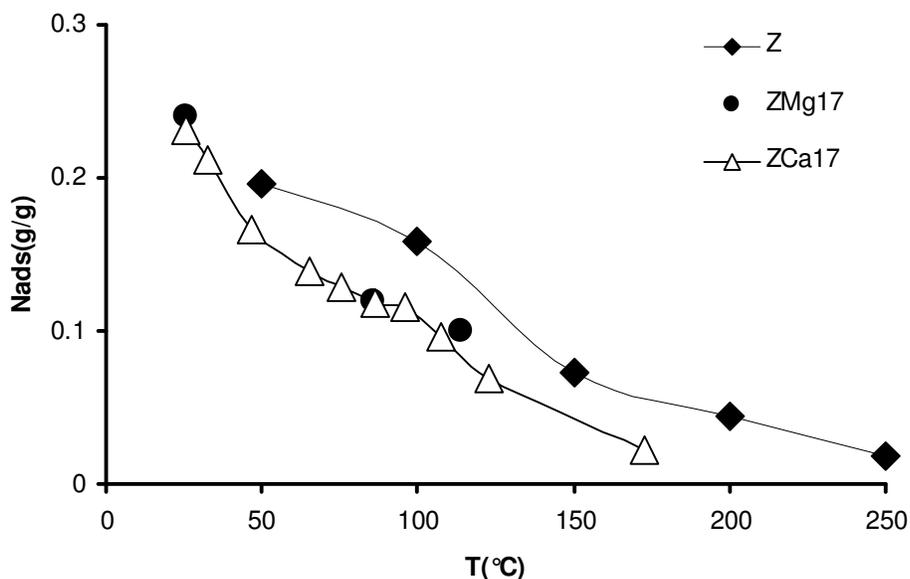


Figura 16. Isobaras de adsorción de agua a 12.3 mbar en SHS-S con un contenido de sal higroscópica del 17wt %.

En la Figura 17 se presentan las isobaras de sorción a 12.3 mbar en Z, ZMg17 y ZCa17, para un rango de temperatura de 26 a 250 °C. La cantidad de agua adsorbida en la muestra Z es mayor que en la muestra S debido a su gran hidrofiliidad y su área superficial. Para el rango de temperatura estudiada, la capacidad de adsorción en equilibrio de las muestras evaluadas fueron comparadas (desde 50 a 170 °C) obteniendo que para ZMg17 y ZCa17 la capacidad es menor que para el soporte Z. Este comportamiento es debido al bloqueo de los microporos de la zeolita originado por la sal higroscópica. Para la muestra ZCa17 el valor de área superficial ( $S_{BET}$ ) es reducido alrededor de un 50% respecto a la muestra Z, y aunque la sal higroscópica puede absorber agua, está no compensa la pérdida de capacidad de sorción de agua de los Z-SHS por el bloqueo de sus microporos. En otras palabras, la sorción de agua en los microporos de la muestra Z es mucho mayor que la cantidad adsorbida por el Z-SHS, posiblemente debido a la baja dispersión de la sal. Consecuentemente, el tamaño medio de cristal de  $CaCl_2$  en la superficie de zeolita 13X es 72 nm, dos veces mas grande que el valor encontrado para la muestra SCa17.



**Figura 17. Isobaras de adsorción de agua a 12.3 mbar en Z-SHS con un contenido de sal higroscópica del 17wt %.**

La cantidad de agua de las muestras Z-SHS pueden ser desorbidas a temperaturas (170°C) más bajas que en el caso del soporte de zeolita 13X pura (250°C). Estos resultados indican que el agua sorbida al interior de la estructura microporosa de la muestra Z esta retenida más fuertemente debido al cruce de los potenciales de adsorción de las paredes opuestas de los microporos. Contario, a lo que sucede en los Z-SHS que la cantidad de agua sorbida esta principalmente retenida por la sal higroscópica y parcialmente adsorbida en los poros del soporte que no fueron bloqueados por la impregnación de la sal. El agua retenida por el  $\text{CaCl}_2$  puede ser eliminada a una temperatura más baja que la adsorbida en la microporosidad de la zeolita. Por lo tanto, el Z-SHS puede ser obtenido cuasi-anhidro calentando la muestra a una temperatura de 170°C.

Los resultados encontrados para los Z-SHS y los S-SHS muestran que es mejor usar un sólido mesoporoso que uno microporoso como soporte de las sales higroscópicas, especialmente si se habla de  $\text{CaCl}_2$ . Esto se debe a que cuando un sólido microporoso es usado como soporte, la dispersión de la sal higroscópica no es la mejor y muchos de los microporos son bloqueados por su impregnación.

### 2.3.3.2. Efecto del contenido de $\text{CaCl}_2$ en la sorción de agua en S- y Z-SHS

Las isobaras de sorción de agua en S-SHS a 12.3 mbar variando el contenido de sal entre 17 y 33 wt% son presentados en la Figura 18, para un rango de temperatura de operación entre 25 y 125 °C. Las isobaras de sorción presentan una meseta a  $N_{ads} = 2 \text{ mol H}_2\text{O/mol CaCl}_2$  para contenidos superiores al 17 wt% de  $\text{CaCl}_2$ . Esto indica un tipo de equilibrio de sorción monovariante, donde la cantidad sorbida no depende de la temperatura. La meseta es debido a la formación de sólidos cristalinos de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , típicamente de los sistemas de bulto [22]. El ancho de estas mesetas y por lo tanto la estabilidad de la sal hidratada aparentemente depende del contenido de sal. Es decir, para SCa26 este tiene un ancho de 8 °C y para la muestra SCa33 es de 21 °C. A altas temperaturas el  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se descompone dando un hidrato de menor contenido de agua bajo la siguiente formula de  $\text{CaCl}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  y este finalmente es llevado a una sal anhidra [22]. El tamaño medio de los cristales obtenidos desde los datos de DRX para las tres muestras están cercanas, tomando un valor de 35 nm, el cual esta cercano al tamaño medio de poro.

La muestra SCa33 fue elegida para estudiar el efecto de la presión en las isobaras de agua, debido a que esta muestra fue la que presenta una mayor capacidad de adsorción a bajas temperaturas a 12.3 mbar.

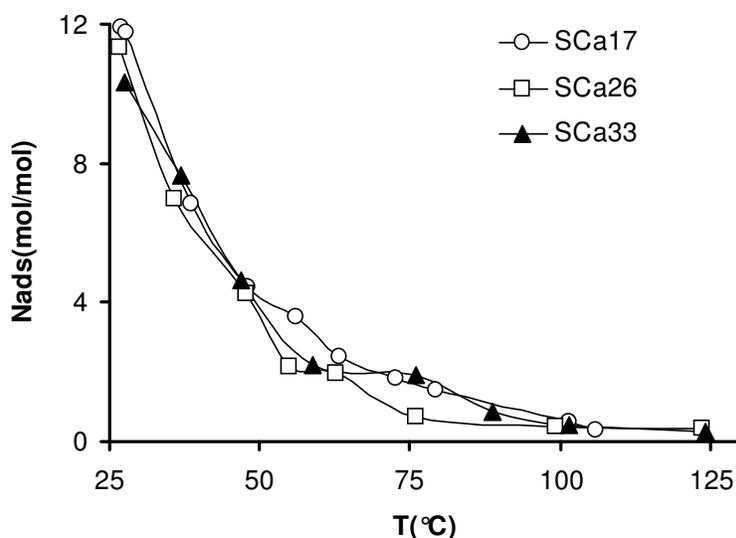


Figura 18. Isobaras de sorción de agua a 12.3 mbar variando el contenido of  $\text{CaCl}_2$ .

De una forma similar fueron evaluadas las muestras de Z-SHS con un contenido de 3 y 17 wt %  $\text{CaCl}_2$ . Las isobaras de sorción son ilustradas en la Figura 19 para un rango de temperaturas de 27 y 170 °C. Ambas muestras presentan un comportamiento similar y una cantidad adsorbida menor que el soporte Z. Este comportamiento entre estos dos Z-SHS es algo sorprendente porque el contenido de  $\text{CaCl}_2$  de ZCa3 es seis veces más bajo que en la muestra ZCa17 y, por lo tanto, se esperaba que la cantidad de agua en el equilibrio de sorción fuera más baja. En contraste, las muestras ZCa3 y ZCa17 tienen la misma área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) y volumen de poro ( $V_{\text{P}}$ ) (ver Tabla 3), lo cual indica que tanto para un contenido bajo como alto de sal pueden bloquear los microporos en la misma magnitud.

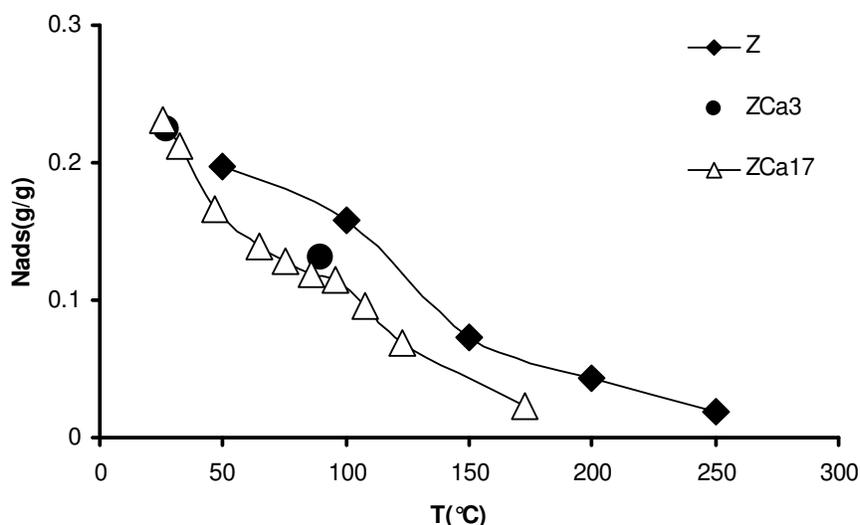


Figura 19. Isobaras de adsorción de agua a 12.28 mbar variando el contenido de sal higroscópica entre 3 y 17 wt%.

Los resultados obtenidos indican claramente que la adsorción de agua en la microporosidad del soporte Z fue más alta que la cantidad sorbida por los Z-SHS, probablemente debido a la dispersión de la sal que bloquea los poros más pequeños del soporte, aunque la cantidad de sal impregnada sea baja.

### 2.3.3.3. Isobaras de sorción de agua en SHS

En la Figura 20 se muestran las isobaras de sorción de agua en S<sub>Ca33</sub> en el rango de presión entre 12.3 y 73.4 mbar. Las isobaras a 12.3 mbar presentan

mesetas que corresponden a la formación de sólidos cristalinos  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCl}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ , tal como se comentó arriba. Esta meseta es desplazada a altas temperaturas cuando se incrementa la presión a la cual la isóbara es obtenida. Este desplazamiento podría inhibir la formación de los hidratos debido a su inestabilidad térmica.

Las isobaras que no muestran esta meseta tienen un comportamiento divariante, típico de soluciones líquidas de  $\text{CaCl}_2$  o adsorbentes físicos [22]. Este comportamiento es el preferido en los sistemas de refrigeración basados en la sorción porque la cantidad de agua depende tanto de la presión como de la temperatura. Cuando la energía es suministrada a un sistema de S-SHS con un comportamiento divariante, el agua previamente sorbida podría desorberse, mientras que para un sistema monovariante el agua sorbida permanece constante dentro del rango de la meseta.

En el rango de presión entre 12.3 y 73.4 mbar, la desorción completa del agua sorbida puede ser obtenida por el calentamiento del sistema hasta una temperatura máxima de 125-130 °C. Las propiedades termodinámicas de esta pareja sortiva agua/SCa33, la hace un buen candidato para ser utilizado en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire por sorción usando como fuente de energía la radiación solar.

La cantidad de agua sorbida en equilibrio en la muestra SCa33 a 27°C y 35.3 mbar es 0.85 g de agua por 1 g de sorbente (SCa33). Los resultados obtenidos por otros autores [2,7] muestran que para un sistema similar y bajo las mismas condiciones experimentales la máxima cantidad de agua es de 0.7–0.75 g/g. La mejor capacidad de adsorción obtenida para las muestras evaluadas puede ser atribuida al método de impregnación usado para depositar la sal higroscópica en el soporte, el cual mejora la dispersión de la sal en la superficie de material poroso.

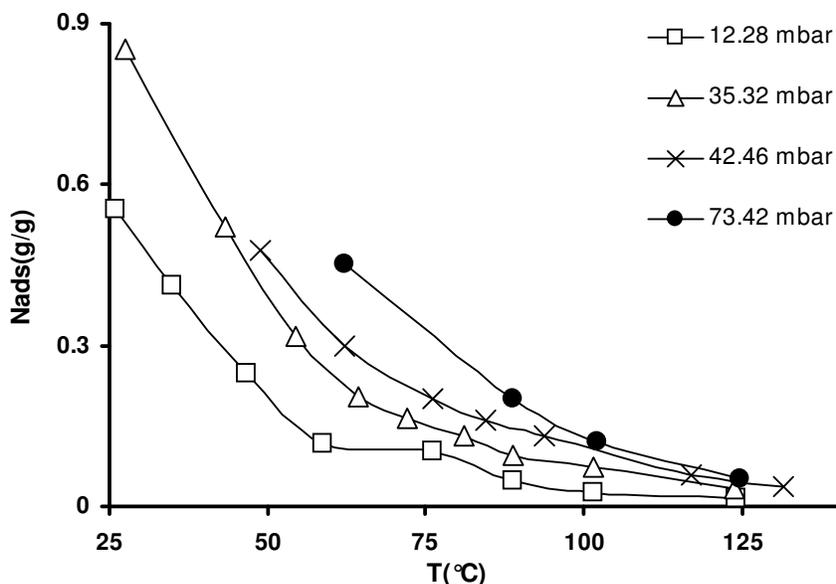


Figura 20. Isobaras de sorción de agua en SCa33 a diferentes presiones.

#### 2.3.3.4. Calor isósterico de adsorción y Ciclo termodinámico de refrigeración

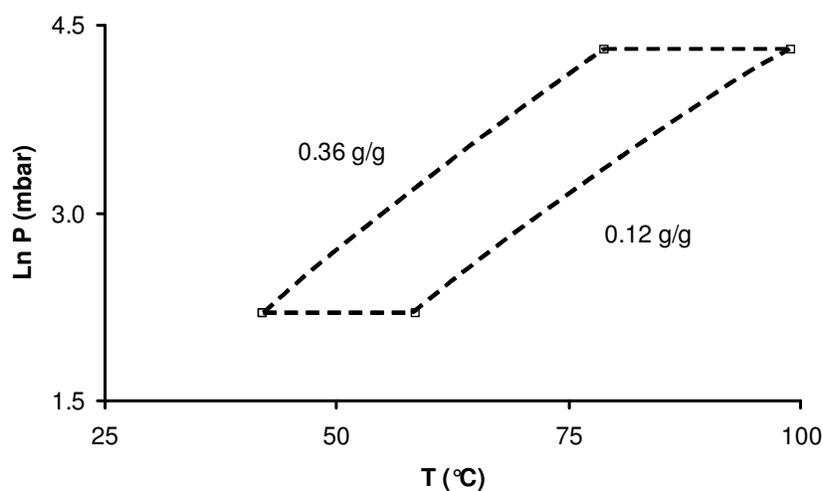
El calor isósterico de adsorción fue obtenido desde la pendientes de la isósteras,  $\ln P = A + B/T$ , el cual depende de la cantidad adsorbida de agua. Las diferentes isósteras fueron deducidas desde las isobaras de adsorción (ver Figura 20). Los valores de Calor isósterico son compilados en la Tabla 4, la cual presenta como decrece considerablemente cuando  $N_{ads}$  incrementa desde 0.08 a 0.15 g/g. Para  $N_{ads} \leq 0.08$  se encuentran los valores más altos de  $Q_{isos}$  debido a la formación de sólidos cristalinos hidratados de  $\text{CaCl}_2$ , en el cual las moléculas de agua son retenidas más fuertemente. Para  $N_{ads} \geq 0.15$  los valores de calor isósterico decrecen gradualmente alcanzando valores entre 48-43 kJ/mol, los cuales están cercanos al calor de evaporación de agua desde una solución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  [22].

Tabla 4. Calor isósterico de agua en SCa33

$N_{ads}$ (g/g)	$Q_{isos}$ (kJ/mol)
0.046	59
0.080	58
0.150	48
0.210	48

$N_{ads}$ (g/g)	$Q_{isos}$ (kJ/mol)
0.250	47
0.320	47
0.410	45
0.490	45
0.550	44

El ciclo termodinámico de enfriamiento para la pareja sortiva agua/SCa33 es presentado en la Figura 21 con unos parámetros de operación típicos para una maquina de enfriamiento operada con calores de bajo grado ( $T_{ev} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{ads} = T_{con} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{des} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). El valor del coeficiente de operación “COP” para una maquina de refrigeración por sorción, utilizando el modelo desarrollado por Cacciola and Restuccia [2], es de 0.83, ligeramente superior al reportado por Aristov et al [22].

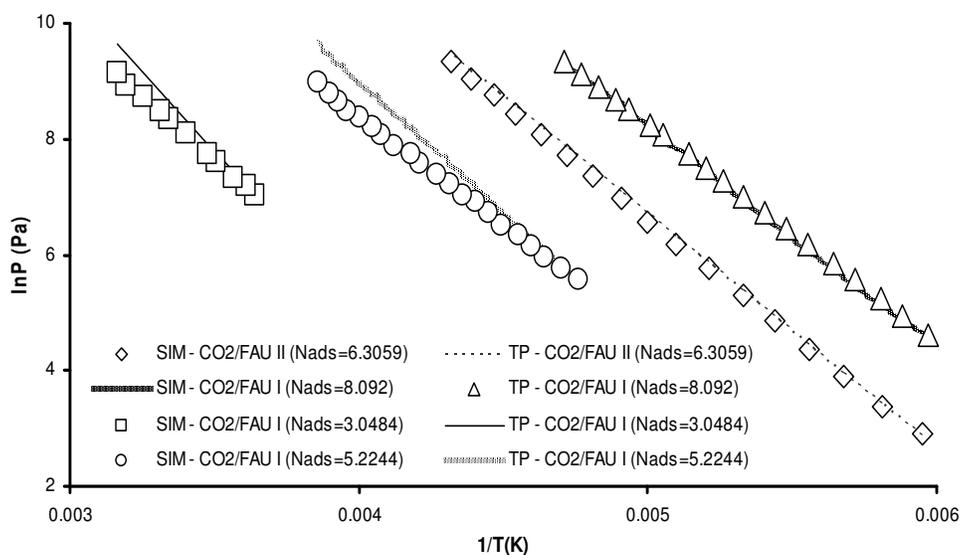


**Figura 21. Ciclo termodinámico de enfriamiento para la pareja agua/SCa33**

El COP para la pareja evaluada (agua/SCa33) es mucho mayor respecto a la pareja Agua/S y agua/Z, y comparada con otras parejas típicas en este tipo de tecnología.

### 2.3.4. Equilibrio de adsorción obtenido por el Modelo TP

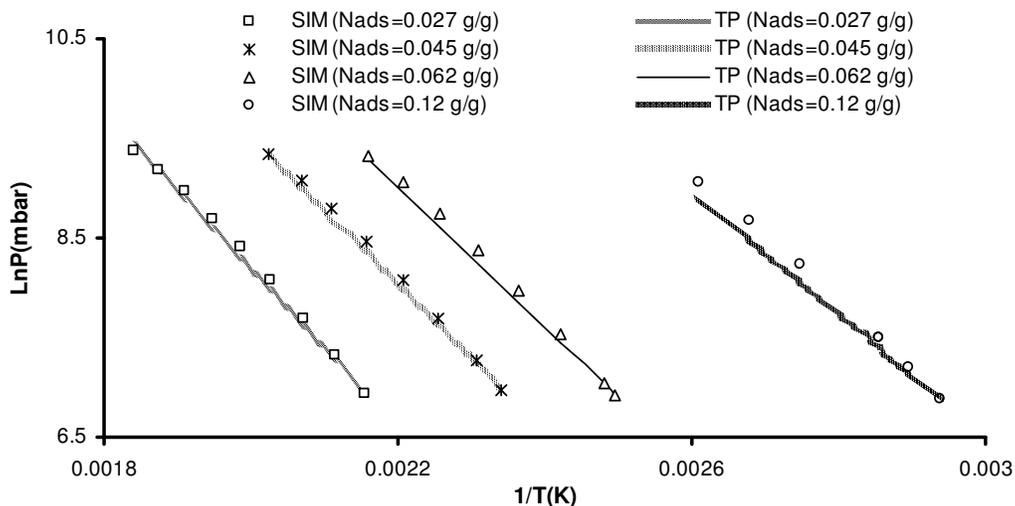
La Figura 22 compara los datos experimentales y teóricos (TP) de CO<sub>2</sub> en dos zeolitas diferentes (FAU I y FAU II). Los datos experimentales fueron obtenidos mediante el Método Isósterico de Sorción (SIM) [32] y las líneas continuas y semicontinuas fueron calculados considerando la temperatura invariante de la curva de adsorción  $A = f(N_{fed})$  propuesto por la Teoría de Polanyi [3-8]. A altas cantidades adsorbidas (6.3059 y 8.062 g/mol) no existe diferencia entre los datos teóricos y experimentales. A bajas cantidades adsorbidas los datos experimentales y teóricos presentan una desviación, la cual influye considerablemente el cálculo del calor isósterico de adsorción. Esta desviación puede ser explicada debido a que los datos experimentales se encuentran ubicados en la región de Henry y posiblemente a los errores generados por el método experimental usado [33,34].



**Figura 22. Isósteras de adsorción de CO<sub>2</sub> en zeolita (FAU I y FAU II). Los resultados experimentales fueron adaptados desde Ref. [32]. Las isósteras teóricas fueron calculadas usando la Teoría de Polanyi [3-8] como esta descrito en el texto.**

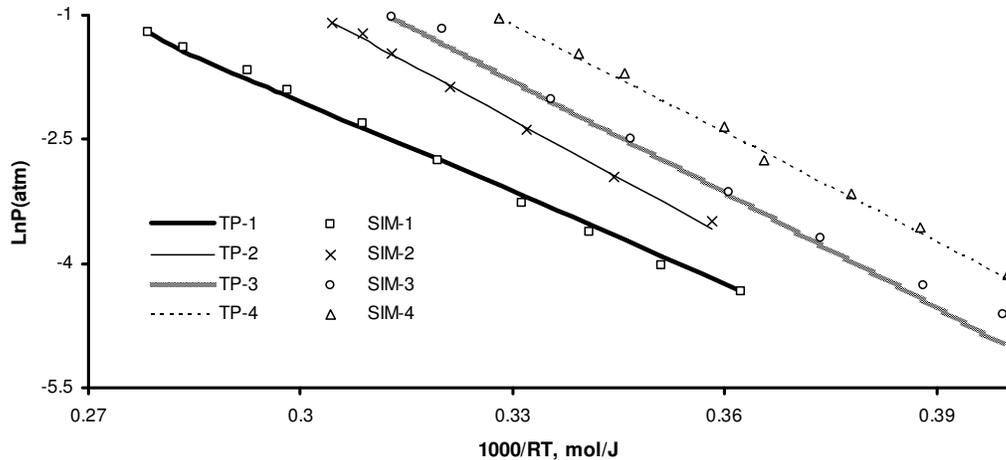
La Figura 23 compara las isósteras de adsorción de agua en zeolita 13X obtenidas por SIM y PT. Los datos experimentales “SIM” fueron adaptados desde [35], y las líneas punteadas y continuas fueron calculadas por PT. A bajas cantidades adsorbidas (<0.12g/g) no existe diferencia entre los datos teóricos y las líneas

experimentales. Sin embargo, a altas cantidades adsorbidas existe una pequeña diferencia entre ellos, inferior al 8%.



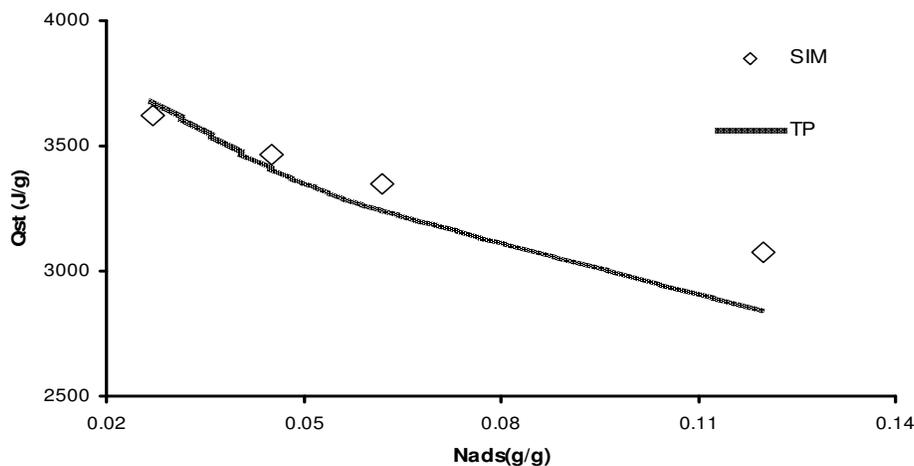
**Figura 23. Isósteras de adsorción de agua en zeolita 13X. Resultados experimentales adaptados desde la Ref. [35]. Isósteras calculadas usando la Teoría de Polanyi [3-8] como fue descrito en el texto.**

Por ultimo, la Figura 24 presenta un conjunto de datos experimentales obtenidos por SIM y fueron usado para validar la consistencia de la ecuación (18) "PT". El conjunto de datos conciernen a las isósteras de adsorción de la pareja metanol-material impregnado con 24 %wt de LiBr soportado en sílice "Metoh-LiBr (24 %wt)/SiO<sub>2</sub>" [36]. Los datos obtenidos mediante la ecuación (18) predicen a cabalidad el comportamiento descrito por las isósteras de adsorción experimentales [36]. Este modelo TP representa en buena medida el comportamiento descrito por los datos experimentales tanto a bajas como altas cantidades adsorbidas.



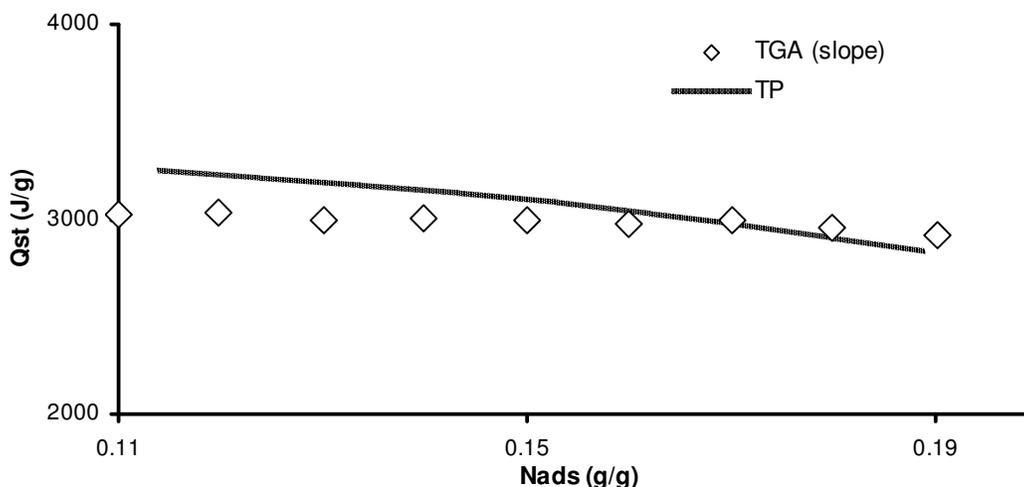
**Figura 24. Isósteras de metanol en LiBr(24 wt%)/SiO<sub>2</sub> para Nads=0.04 (1), 0.1 (2), 0.18 (3) y 0.25 (4) g/g. Los resultados experimentales son adaptados desde Ref. [34]. Isósteras calculadas usando la Teoría de Polanyi [3-8] como fue descrito en el texto.**

A partir de los datos experimentales en equilibrio para las parejas adsorbtivas analizadas, se calculó el calor isósterico de adsorción mediante la ecuación de Clausius Clapeyron (ver ecuación (13)). En consecuencia, la Figura 25 compara el calor isósterico de adsorción para la pareja agua-zeolita 13X desde los datos reportados por Meunier and Boubakri [35] obtenidos desde una técnica isósterica (SIM) en CNAM-IFFI. El comportamiento descrito por los datos obtenidos por TP se desvían de los experimentales entre el 1 al 8 %, siendo el valor más alto para cantidades adsorbidas altas (0.12 g/g).



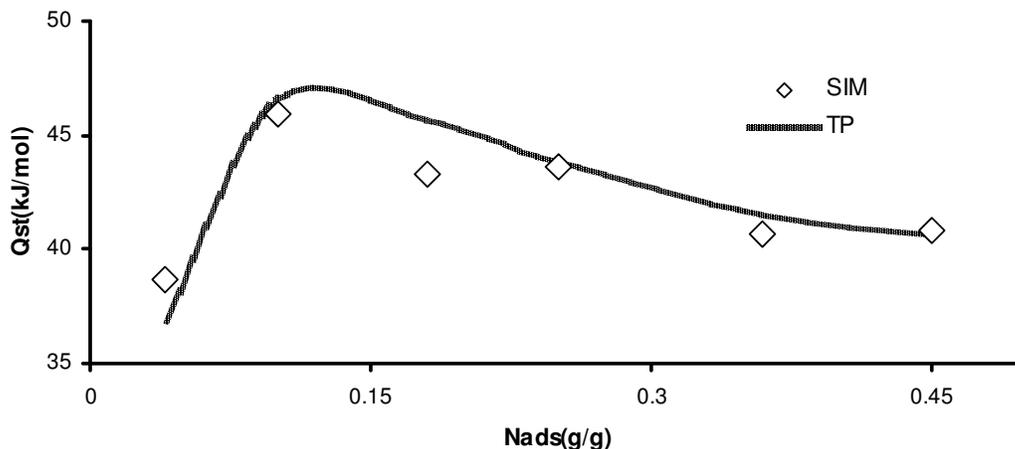
**Figura 25. Variación del calor isósterico vs. la cantidad adsorbida de agua en zeolita 13X. Datos experimentales adaptados desde Ref. [35] y los datos teóricos calculados desde TP.**

La Figura 26 presenta una comparación del calor de adsorción para la pareja adsorbtiva agua- espuma de zeolita 4A obtenida por termogravimetría “TGA” [37] y PT. En esta Figura se puede observar errores inferiores al 6% entre los datos experimentales y teóricos, siendo los valores más altos para cantidades adsorbidas bajas.



**Figura 26. Variación del calor isósterico vs. cantidad adsorbida para la pareja agua-zeolita 4A. Datos experimentales adaptados desde Ref. [37] y los datos teóricos calculados desde TP.**

Algo por destacar en la Figura 27 es el comportamiento descrito por el calor de adsorción para la pareja LiBr(24 wt%)/SiO<sub>2</sub>, el cual inicialmente incrementa con el aumento de la cantidad adsorbida ( $N_{ads} < 0.1$  g/g) [36]. Posteriormente este decrece, con el aumento de  $N_{ads}$ .



**Figura 27. Comparación entre el calor isóterico de adsorción vs. cantidad adsorbida de metanol en (LiBr (24 wt%)/SiO<sub>2</sub>). Los datos experimentales fueron tomados desde (Ref. [36]).**

Al comparar los datos teóricos obtenidos por TP con los experimentales, se observa un excelente ajuste entre estos, tanto a bajas como a altas cantidades adsorbidas (ver Figura 27).

## 2.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Las isósteras de adsorción pueden ser calculadas usando la Teoría de Polanyi con una reducción en el tiempo experimental respecto a otros métodos experimentales. Este método novedoso es una herramienta que facilita la construcción de isósteras y genera una buena predicción de los datos experimentales tanto para moléculas polares como no polares en adsorbentes energéticamente heterogéneos.

Respecto a los SHS, los mejores resultados fueron obtenidos cuando se usó a adsorbente mesoporoso (sílice) para soportar el CaCl<sub>2</sub>. Esto se debe a que en los adsorbentes microporosos la dispersión de la sal en la superficie del adsorbente es baja y el tamaño de los cristales formados en la superficie del soporte son aproximadamente el doble que en los adsorbentes mesoporosos, lo cual bloquea la porosidad de estos adsorbentes.

La cantidad de agua que puede capturar en equilibrio los SHS decrece en el siguiente orden: S-Ca33>S-Li17>S-Mg17>>S. La desorción completa del agua en sílice-SHS puede ser alcanzado a temperaturas relativamente bajas (100 – 120 °C), haciendo de este un buen candidato para los sistemas de refrigeración que operan con energía solar. S-SHS presentan un incremento considerable cuando se incrementa el contenido de la sal en la superficie del soporte. El mejor material soportado en este estudio fue el S-Ca33, el cual alcanzó retener en el equilibrio 0.85 g de agua por g de sorbente.

El calor isósterico es función de la cantidad e agua adsorbida. Para cantidades adsorbidas bajas ( $N_{ads} \leq 0.08$  g/g), el calor es más alto que para  $N_{ads} > 0.08$  g/g, debido a la formación de hidratos. Finalmente, el ciclo termodinámico para la pareja agua-S-Ca33 tiene un COP de 0.83, un coeficiente de desempeño mayor que los obtenidos con los adsorbentes comúnmente utilizados y otros materiales porosos usados en esta tecnología.

Las isósteras de adsorción de agua-zeolita 13X presentan un comportamiento extraño e inusual a bajas cantidades adsorbidas y altas presiones. El cual desaparece a medida que la cantidad adsorbida se aproxima a la saturación. Los modelos tradicionales basados en la Teoría de Polanyi no describen el fenómeno inusual presente en las isósteras de adsorción. Sin embargo se piensa que esta desviación de la idealidad es debido a la heterogeneidad energética del adsorbente y a la formación de cluster en la fase condensada (molécula auto-asociativa). Por tal motivo, en el siguiente capítulo se presentará un modelo basado en la formación de cluster para moléculas auto-asociativas que permitirá predecir y explicar el comportamiento anómalo de la adsorción de esta pareja.

## 2.5. REFERENCIAS

1. J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH, Weinheim, Germany, 1997.
2. A. Eucken, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 16, 345 (1914).
3. M. Polanyi, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 16, 1012 (1914).
4. M. Polanyi, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 18, 55 (1916).

5. M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Russian Chem. Bulletin. 1, 5 (1971).
6. Stoeckli, A. Guillot, A.M. Slasli, D. Hugli-Cleary, Carbon. 40, 383 (2002).
7. M.M. Dubinin, J. Colloid. Int. Sci.. 23, 487 (1967).
8. A. Dabrowski, Advances in Colloid and Interf. Sci. 93, 135 (2001).
9. G. Cacciola, G. Restuccia, Int. J. Refrig. 18, 100 (1995).
10. N. C. Srivastava, I. W. Eames, Appl. Therm. Eng., 18 (9–10), 707 (1998).
11. F. Meunier, Appl. Therm. Eng. 18 (9–10), 715 (1998).
12. G. Restuccia, R. Cacciola, Quagliata. Int. Jour. Ener. Res. 12, 101 (1988).
13. M. Tatlier, et al., Micropor. Mesopor. Mater., 54, 89 (2002).
14. F. Meunier, Sep. Technol. 3, 143 (1993).
15. H. Stach, et al., Adsorption 11, 393 (2005).
16. W-D. Wu et al., Appl. Therm. Eng., (2008),doi:10.1016/j.applthermaleng. 2008.03.037.
17. B. Amar, Appl. Therm. Eng., 16, 405 (1996).
18. P. Adell, J. Petrisans, Talanta, 45, 777 (1998).
19. Y.Z. Lu., R.Z. Wang, M. Zhang, S. Jiangzhou. Energy convers. Manag. 44, 1733 (2003).
20. Y. Yang, L.V.C Rees, Microp. Mater., 12, 117 (1997).
21. M. Bülow et al., Appl. Surf. Sci., 196, 157 (2002).
22. Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, G. Cacciola, G. Restuccia, React. Kinet. Catal. Lett. 59 (2) (1996) 325.
23. 21. K Daou, R. Z. Wang, Z. Z. Xia, Appl. Therm. Eng. 26 (1), 56 (2006).

24. J. Mrowiec-Bialon, A. I. Lachowski, A. B. Jarzebski, L. G. Goordeva, Y. I. Aristov, J. Colloid Interface Sci. 218, 500 (1999).
25. Y. I. Aristov, G. Restuccia, G. Cacciola, V. N. Parmon, Appl. Therm. Eng. 22 (2) (2002) 191.
26. G. Restucia, A. Freimi, S. Vasta, Y. I. Aristov, Int. J. Refrig. 27 (2004) 284.
27. J. Jäenchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke, Sol. Energy. 76 (1–3), 339 (2004).
28. Jäenchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, Thermochemical storage of low temperature heat by zeolites, SAPO's and impregnated active carbon, in: Seventh Workshop of IEA/ECES Annex October, Beijing, PR of China, 2004.
29. C. Hai-jun, C. Qun, Y. Xiao-li, C. Xiu-jun, Y. Hu-qing, Attapulgite based composite adsorbent for cooling and air conditioning applications-I preparation and performance, in: The Fourth Pacific Basin Conference on Sorption Science and Technology, PRC, Tianjin, 2006.
30. C. Hai-jun, C. Qun, Y. Xiao-li, C. Xiu-jun, Y. Hu-qing. Attapulgite based composite adsorbent for cooling and air conditioning applications-II physico-chemical properties, in: The Fourth Pacific Basin Conference on Sorption Science and Technology, PRC, Tianjin, 2006.
31. C. Hai-jun, C. Qun, Y. Xiao-li, C. Xiu-jun, Y. Hu-qing, Attapulgite based SrCl<sub>2</sub> composite adsorbent for cooling and air conditioning applications, in: The Fifth International Mesosstructured Materials Symposium, PRC, Shanghai, 2006.
32. D. Shen, M. Bülow, Micropor. Mesopor. Mater. 22, 237 (1998).
33. F.B. Cortés, F. Chejne and A. Molina, Adsorption, Submitted.
34. D. Shen, M. Bülow, F. Siperstein, M. Engelhard and A. L. Myers, Adsorption 6, 275 (2000).
35. F. Meunier, A. Boubakri, Private communication. 2006
36. L.G. Gordeeva, A. Freni, T. A. Krieger, G. Restuccia and Y. I. Aristov, Micropor. Mesopor. Mater. 112, 254 (2008).

37. L. Bonaccorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, F. Russo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 91, 7 (2006)

### **3. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LAS CURVAS DE ADSORCIÓN**

En este capítulo se presenta un modelo basado en la formación de cluster para moléculas auto-asociativas basado en la teoría química, el cual será utilizado para describir el comportamiento de la adsorción de agua en zeolita 13X. Con el ánimo de demostrar la formación de cluster se presentan los resultados obtenidos con el software comercial Materials Studio 4.1 usando el método Monte Carlo y el ensamble Gran Canónico.

#### **3.1. MODELO BASADO EN LA FORMACIÓN DE CLUSTER - TEORÍA QUÍMICA (CT)**

Las moléculas de agua prefieren estar en la superficie del sólido que en la fase gaseosa, siempre y cuando este tenga propiedades hidrofílicas, como es el caso, descrito por la pareja agua/zeolita 13X. Esta pareja adsorptiva presenta un isoterma Tipo I debido a su alta interacción entre las moléculas de agua y la superficie del adsorbente, principalmente en los sitios Brönsted. Contrario a lo que pasa en la adsorción de agua en carbones microporosos los cuales presentan un comportamiento Tipo V con un punto de inflexión cerca de la presión de saturación [1].

La adsorción del agua a temperatura ambiente corresponde a la adsorción de agua en fase vapor. Algunos de los modelos más utilizados para describir la adsorción de agua son:

- i) modelo BET propuesto por Brauner et al. [2,3]
- ii) La teoría de Polanyi [4-10] o extensiones más recientes propuestos por Dubinin et al. [9,10].

Sin embargo, estos modelos no describen correctamente el equilibrio de adsorción para presiones superiores a los 43 mbar, donde las isósteras presentan una desviación de la linealidad.

Por lo tanto, existe una necesidad de entender y correlacionar la adsorción de vapor de agua en superficies heterogéneamente energéticas, como lo presenta la zeolita 13X, especialmente para altas presiones. Por lo tanto en esta sección se elaborará un modelo termodinámico basado en la teoría general para la adsorción de fluidos conformado por moléculas auto-asociativas sobre adsorbentes porosos. Este modelo de adsorción de agua en sólidos microporosos energéticamente heterogéneos basado en la teoría química se dividió en tres regímenes efectivos a diferentes rangos de presión/cantidad adsorbida:

i) A bajas cantidades adsorbidas y bajas presiones, el comportamiento es descrito por la adsorción de agua en los sitios altamente energéticos debido a la preferencia y afinidad de moléculas en estos sitios, por sus interacciones fuertes. En este modelo se adaptó por analogía el comportamiento descrito en la ecuación de Dubinin-Serpinsky [9], donde se menciona la adsorción primaria de las moléculas en los sitios Brønsted.

ii) A bajas cantidades adsorbidas y altas presiones, las moléculas de agua forman cluster alrededor de los sitios altamente energéticos por asociación vía enlaces de hidrógeno.

iii) A altas cantidades adsorbidas y todo el rango de presiones, las interacciones energéticas son debidas al llenado del microporo.

Para la formulación de este modelo se usó los siguientes aspectos teóricos: equilibrio químico, ecuación de estado y equilibrio de fases. Las primeras dos describen el comportamiento de la fase adsorbida, y la fase de equilibrio relación la fase adsorbida con las propiedades de la fase gaseosa, las cuales generalmente son cantidades medibles de los sistemas adsorptivos.

A continuación se hará una breve descripción de los aspectos termodinámicos bajo los cuales está basado este modelo que describe la adsorción de moléculas auto-asociativas en sólidos microporosos energéticamente heterogéneos.

### **3.1.1. Equilibrio Químico de i-merización**

Los enlaces de hidrógeno se forman por la presencia de átomos muy electronegativos (ver Figura 28).

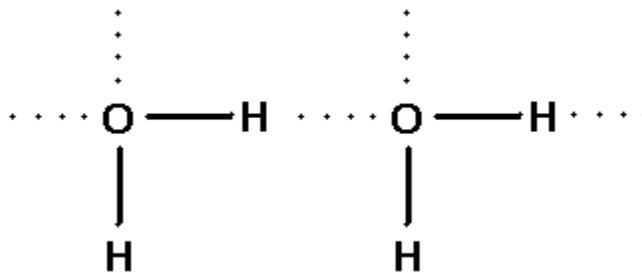


Figura 28. Formación de *i*-meros (--- Enlaces de Hidrógeno, — Enlaces Covalentes)

Los enlaces de hidrógeno son enlaces débiles que oscilan entre 8 y 40 kJ/mol [11]. Estos enlaces son bastante fáciles de romper, por lo tanto, la longitud de la cadena (del cluster) suele disminuir con el aumento de la temperatura, debido a que la energía cinética de las moléculas, es lo suficientemente alta para romper los enlaces. Sin embargo, cuando la presión aumenta, el número de *i*-meros aumenta, es decir, se presenta una cadena mucho mayor (formación de polímeros, *i*-meros). Este comportamiento de formación de polímeros en la fase vapor de agua, es similar al descrito en la fase adsorbida:



“A” es un monómero del polímero, es decir, una molécula de agua que reacciona mediante un enlace de hidrógeno con el cluster de agua formado en la superficie de la zeolita o en la fase gaseosa. El número de reacciones independientes en la formación del polímero es necesario conocerlo, para la formulación de la propuesta descrita en este capítulo, de tal forma que se pueda describir el equilibrio termodinámico en la formación de *i*-mero. Por lo tanto, para describir la tercera reacción (ver ecuación (19)) puede ser descrita por la formación de dos dímeros sin tener consecuencia en las condiciones de equilibrio. El tamaño del cluster va a ser denotado como *i* “es decir, el tamaño del polímero será el tamaño del monómero por el número *i*”. El tamaño del polímero puede llegar a

aproximarse a infinito, cuando la presión de equilibrio esta cercana a la presión de saturación.

La relación para describir el equilibrio de adsorción esta definida por un mínimo en la energía libre de Gibbs a temperatura constante ( $T$ ) y presión de esparcimiento ( $\pi$ ) [11,12]:

$$d(nG)_{T,\pi} = 0 \quad (20)$$

Al combinar la ecuación (20) con los coeficientes estequiométricos ( $\nu$ ) y los potenciales químicos ( $\mu$ ) relacionados en la reacción de formación de polímeros ( $j$ ), se tiene [11,12]:

$$\sum_i \nu_{i,j} \mu_{i,j} = 0 \quad (21)$$

El subíndice  $i$  denota la especie de monómero formado. Aplicando la ecuación (21) para las reacciones de formación k-meros se tiene:

$$\mu_k = k\mu_1 \quad (22)$$

Los potenciales químicos deben ser relacionados con propiedades termodinámicas fácilmente medibles, preferiblemente la fugacidad ( $f_i$ ):

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad (23)$$

Donde  $f_i$  es la fugacidad de un  $i$ -mero. Al integrar al ecuación (23) tomando como estado de referencia un componente puro con comportamiento de gas ideal para un valor de presión de esparcimiento de 1, se tiene lo siguiente:

$$f_i = f_1^i \exp\left[-(\mu_i^* - i\mu_1^*) / RT\right] \equiv f_1^i \exp(-\Delta G_i^* / RT) \equiv f_1^i K_i \quad (24)$$

donde,  $K_i$  es la constante de equilibrio de reacción para la formación de  $i$ -mero. El superíndice (\*) significa el estado de referencia al cual fue evaluada la ecuación.

La energía estándar de reacción para la adición de una molécula a cualquier polímero, es asumida independiente del tamaño del cluster [13]. Introduciendo esta definición en la ecuación (24) se tiene:

$$K_i \equiv \exp\left[(1-i)\delta G^* / RT\right] \equiv K_T^{i-1} \equiv \frac{f_i}{f_1^i} \quad i > 1 \quad (25)$$

donde,  $\delta G^*$  es el incremento de la energía estándar libre de Gibbs por el aumento de  $i$ -mero por adhesión de una molécula de agua,  $K_T$  es la constante de equilibrio para la formación del dímero.

### 3.1.2. Ecuación de estado

Debido a que en el equilibrio químico de formación de cluster esta referido a la fugacidad, una ecuación de estado es necesaria para calcularlas. Las relaciones termodinámicas relacionan la fugacidad mediante una ecuación de estado:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{X_i \pi} = \int_0^\pi \left[ \frac{\bar{v}_i}{\pi} - \frac{RT}{\pi} \right] d\pi \quad (26)$$

donde,  $\bar{v}_i$  es el volumen parcial molar.

La ecuación de estado más conocida y utilizada para describir el comportamiento de la fase adsorbida es la representada por un comportamiento de gas ideal. Sin embargo esta ecuación tiene dos suposiciones básicas: (i) no existe formación de cluster y (ii) No existe interacciones laterales entre las moléculas [1]. Si se llegará a utilizar esta ecuación simplista de estado (gas ideal) sería no realista por la primera suposición, pero no sería tan alejado de la realidad ignorar las interacciones laterales. Por lo tanto se debe elegir una ecuación de estado que incluya la formación de cluster. La ecuación de Volmer [11] se propone para describir el comportamiento de la fase adsorbida:

$$\pi(\bar{v}-b) = RT \quad (27)$$

donde,  $b$  es el tamaño del cluster, que a su vez puede ser aproximado al número de moléculas que lo conforman (Regla de Lorentz – Berthelot) [14]. Al combinar la ecuación de estado (ver ecuación (27)) y la relación termodinámica (ver ecuación (26)) con la aproximación de Lorentz – Berthelot [14], se tiene:

$$f_i = \pi x_i \exp(ib_1\pi / RT) \quad (28)$$

La ecuación (28) tiene explícita la fugacidad de la fase condensada en función del tamaño del cluster “ $ib_1$ ”, la presión de esparcimiento “ $\pi$ ” y la temperatura “ $T$ ”.

### 3.1.3. **Equilibrio de fases**

Con la ecuación de estado (ver ecuación (27)) y el equilibrio de reacción de formación de cluster (ver ecuación (25)) es suficiente para describir el comportamiento de la fase adsorbida. Sin embargo la presión de esparcimiento no es técnicamente fácil de medir. Por lo tanto, se plantea el equilibrio de fases que existe entre fase adsorbida y la fase gaseosa. Por facilidad se plantea solamente el equilibrio de fases entre el monómero de la fase adsorbida y la fase de bulto:

$$\mu_1^o(T, P) = \mu_1(T, \pi, N_{ads}) \quad (29)$$

Si a la ecuación (29) se aplica la definición de potencial químico para cada una de las fases y se reordena se obtiene (ver apéndice A):

$$f_1 = H(T)P \quad (30)$$

donde,  $H(T)$  esta relacionado con la constante de la ley de Henry.

$$H(T) = \left[ \frac{\mu_1^{o,*}(T, P) - \mu_1^*(T, \pi)}{RT} \right] = \frac{P^*}{\pi^*} \quad (31)$$

La ecuación (31) la cual representa la constante de Henry es a su vez una relación simple de los potenciales químicos (o relaciones de la presiones en sus respectivas fases).

### 3.1.4. **Isoterma de Adsorción**

Las ecuaciones de estado (ecuación (27)), equilibrio de reacción de formación de cluster (ecuación (25)) y el equilibrio de fases (ecuación (30)) combinadas dan como resultado el modelo basado en la teoría química (ver apéndice A).

El Modelo presentado por Talu y Meunier [1] representa el equilibrio de adsorción de agua en carbones activos, basados en la teoría química [11] para la formación de cluster. Tomando el comportamiento de las propiedades termodinámicas representadas por la ecuación de gas ideal. El modelo presentado en este capítulo difiere principalmente del presentado por Talu y Meunier [1] en algunos términos adicionales que aparecen en su deducción (para mayor claridad ver apéndice A).

Esta isoterma de adsorción es explícita en términos de presión, como usualmente son las ecuaciones de estado. Este modelo está conformado por cinco parámetros:  $H_0$ ,  $H_1$ ,  $K_0$ ,  $K_1$  y  $N_m$ .

$H_0$  y  $H_1$  están relacionadas exponencialmente con el inverso de la temperatura a la constante de la ley de Henry " $H(T)$ ".

$$H = \exp\left(H_0 + \frac{H_1}{T}\right) \quad (32)$$

Similarmente los parámetros  $K_0$  y  $K_1$ , se encuentran relacionados con la constante de formación de cluster y puede ser obtenida por [11]:

$$K = \exp\left(K_0 + \frac{K_1}{T}\right) \quad (36)$$

donde,  $K_0$  y  $K_1$  están relacionados con la entropía y entalpía de reacción, respectivamente [11]. Por último,  $N_m$  está relacionado con la capacidad máxima de adsorción o capacidad de saturación del adsorbente.

El modelo propuesto para representar el comportamiento de la adsorción de agua en zeolita 13X (Isotermas tipo I), basado en la teoría química de formación de cluster tanto en la fase condensada como en la fase gaseosa está dado por:

$$P = \frac{H\psi}{(K\psi + 1)} \exp(\psi / N_m) \quad (32)$$

donde,

$$\psi = \frac{(4K\zeta + 1)^2 - 1}{8K} \quad (33)$$

$$\zeta = \frac{N_m * N}{N_m - N} \quad (34)$$

$$K = \frac{K_T RT}{A} \quad (35)$$

donde,  $N$  es la capacidad de adsorción del adsorbente para una presión y temperatura de equilibrio determinada y  $A$  es el área superficial específica.

La metodología de solución de este modelo es la siguiente: para una cantidad adsorbida ( $N$ ) se evalúan las ecuaciones (33) - (35) dando como resultado las variables  $\psi$ ,  $\zeta$  y  $K$ , respectivamente. Estas variables son usadas en la ecuación (32) para determinar la presión de equilibrio.

Esta isoterma de adsorción depende directamente de la constante de reacción de formación de  $i$ -meros. Cuando  $K=0$ , la asociación no ocurre. Adicional la fracción molar del monómero y el tamaño del cluster son iguales a la unidad. Por lo tanto la ecuación (32) queda expresada de la siguiente forma:

$$P = \frac{H.N.N_m}{(N_m - N)} \exp\left(\frac{N}{N_m - N}\right) \quad (36)$$

La capacidad de saturación  $N_m$  determina el nivel de la meseta en la isoterma tipo I. Este también influye en la forma de la isoterma, debido a que esta directamente relacionado con la constante de reacción  $K$ , que afecta la isoterma a través de la ecuación de estado.

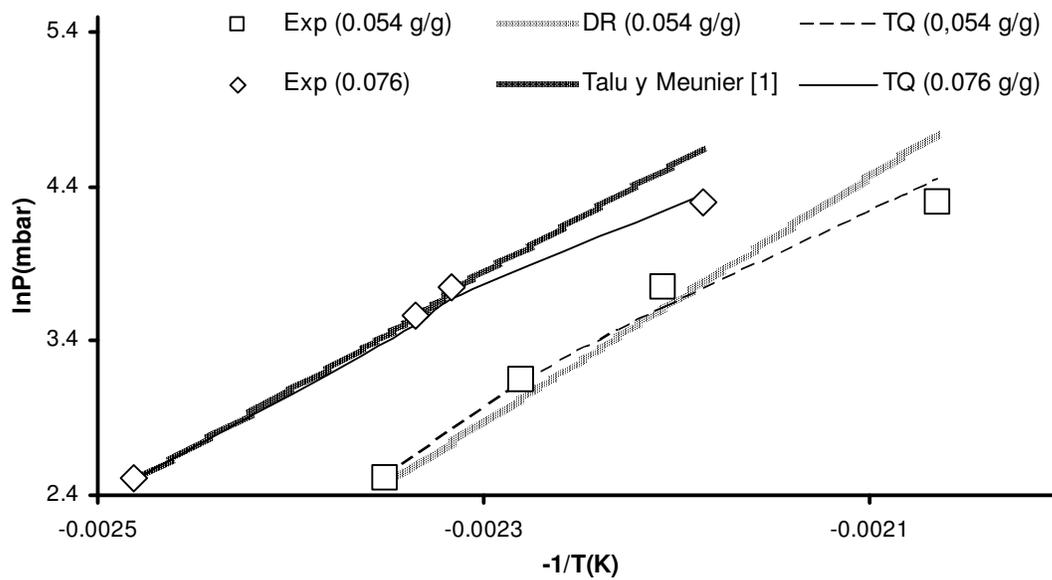
### 3.1.5. **Resultados y Discusión**

Las isobaras de adsorción experimentales mediante espectrometría de masas de la pareja agua/zeolita 13X fueron usadas para validar el modelo basado en la teoría química. Para tal efecto, se realizó un software de regresión no lineal multivariable con el cual se obtuvo los parámetros del modelo en la plataforma

MATLAB 7.1. Los parámetros arrojados por el software bajo los datos experimentales fueron los siguientes:  $H_0 = 14.16$ ,  $H_1 = -3656,48$ ,  $K_0 = -4.63$ ,  $K_1 = 2081.1$  y  $N_m = 0.2431$  con un  $R^2$  de 0.998.

Las isósteras elegidas para validar el modelo basado en la teoría química fueron las de 0.054 y 0.076 gramos de agua por gramo de zeolita 13X. Las cuales presentan una desviación más pronunciada de la linealidad que las otras. Debido a este fenómeno, se genera un cambio de pendiente entre las dos regiones: alta y baja presión. Este comportamiento influye considerablemente en las propiedades termodinámicas de adsorción, tal como se puede observar explícitamente en los valores encontrados para el calor isósterico (ver ecuación 10) a partir de los datos experimentales de la isótera  $N_{ads} = 0.054$  g/g. Los valores encontrados para la región de baja y alta presión son 3683.1 y 1689.7 J/g, respectivamente.

La correlación de la teoría de moléculas auto-asociativas con los datos experimentales es mostrada en la Figura 29. El comportamiento de las isósteras de adsorción a bajas cantidades adsorbidas a nivel experimental es descrito efectivamente por el modelo basado en la teoría química. A bajas cantidades adsorbidas, la adsorción se da principalmente en los sitios energéticamente más altos, por lo tanto la pendiente de las isósteras y el calor isósterico de adsorción es mucho mayor. Para estas condiciones, las moléculas de agua se adsorben inicialmente en los sitios Brönsted debido a su afinidad con estos sitios, por sus altas interacciones. De tal forma que el calor de adsorción es alrededor de 1.5 veces mayor que el calor de cambio de fase de la sustancia pura.



**Figura 29. Comparación de isótera experimental y simuladas con los modelos TQ, DA y DR para la pareja agua/zeolita 13X.**

Cuando la presión aumenta, como lo explica la teoría química, se favorece la formación de cluster, lo que genera una disminución de los niveles energéticos en el equilibrio de adsorción. Tal como se evidencia en esta región donde el calor isóterico de adsorción es menor que el calor de cambio de fase para la sustancia pura, el cual se encuentra alrededor de 2200 J/g. Este valor puede ser un promedio entre las interacciones del adsorbato consigo mismo (formación de cluster) y del adsorbato con el adsorbente. Lo cual explica, que el calor isóterico sea menor que el calor de cambio de fase. Esta explicación surge debido a que los valores energéticos reportados en la literatura para los enlaces de hidrógeno oscilan entre 400 y 2200 J/g.

El modelo propuesto en este Tesis fue comparado con el reportado por Talu y Meunier [1]. Este último no describe completamente el comportamiento de la pareja agua-zeolita 13X. A bajas presiones el sistema presenta un comportamiento similar al reportado por los datos experimentales, pero cuando la presión es superior a 43 mbar, el Modelo de Talu y Meunier [1] sigue una tendencia lineal completa para la región de operación, tal como se puede observar en la Figura 29. Contrario, a lo mostrado por el modelo propuesto en este

capítulo, el cual describe completamente el cambio de pendiente presentado entre las dos regiones.

El modelo basado en la Teoría Química se ajusta bastante bien a los datos experimentales tanto para la región de baja presión como de alta presión (ver Figura 29). Al parecer este modelo como fue concebido, explica correctamente la adsorción de moléculas polares (auto-asociativas) en adsorbentes heterogéneamente energéticos, como la pareja agua-zeolita 13X. El fenómeno descrito por esta pareja conlleva a un comportamiento atípico, que ni modelos tan consistentes como los basados en la Teoría de Polanyi [4-10] lo describen correctamente.

## **3.2. SIMULACIÓN MOLECULAR**

### **3.2.1. Monte Carlo (MC)**

La simulación por el método de Monte Carlo utiliza ensambles y los dos principios de la termodinámica estadística para generar información sobre el sistema modelo de moléculas confinadas en una geometría determinada, a unas condiciones de presión y temperatura determinadas [15-17]. En el algoritmo de simulación para el gran canónico se incluye la creación, destrucción y movimiento de partículas dentro de los subsistemas que conforman el global. Para este ensamble la temperatura, el volumen del poro y el potencial químico dentro del sistema permanece constante, durante la simulación. Variando el potencial químico, que esta relacionado a la presión del sistema mediante una ecuación de estado, se puede obtener una isoterma de adsorción local para un ancho de poro fijo. Las interacciones entre las partículas del adsorbato dentro del modelo del poro, y entre la partícula gaseosa y la pared del poro se pueden evaluar mediante potenciales de largo y corto alcance [18,19]

En general, la energía potencial de un sistema de  $N$  átomos puede expresarse en función de las coordenadas de los átomos individuales, de la distancia entre dos de ellos, de la posición relativa entre tres átomos, etc:

$$E = \sum_{i=1}^N E_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N E_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N E_3(r_i, r_j, r_k) \dots \quad (37)$$

donde, el primer término del lado derecho de la ecuación (37),  $E_1$  representa las interacciones de un cuerpo (fuerza externa),  $E_2$  las interacciones de dos cuerpos o de pares,  $E_3$  interacciones de tres cuerpos y así sucesivamente. El término de dos cuerpos,  $E_2$  sólo depende del módulo de la distancia interatómica  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ . Este término es muy importante pues se ha demostrado que él por sí solo describe muy bien ciertos sistemas físicos, como es el caso del potencial de Lennard-Jones para los gases nobles. El resto de los términos  $E_3(r_i, r_j, r_k)$ ,  $E_4(r_i, r_j, r_k, r_l)$  son la llamada interacción de muchos cuerpos.

Para una propiedad en particular de un sistema puro  $A(X^N)$  en el ensamble gran canónico, en el cual las variables independientes permanecen constantes, esta dado por:  $\mu$  (potencial químico),  $V$  (volumen),  $T$  (temperatura), el promedio del ensamble de  $A(X^N)$  esta dado como la integral sobre el factor de Boltzmann, “ $\exp(v/kT)$ ”

$$\langle A \rangle = \frac{\int dX^N A(X^N) \exp\left(\frac{v(r_{ij})}{kT}\right)}{\int dX^N \exp\left(\frac{v(r_{ij})}{kT}\right)} \quad (38)$$

Una expresión similar a la ecuación (38) y muy utilizada por su simplicidad es:

$$\langle A \rangle = \int dX^N A(X^N) \rho(X^N) \quad (39)$$

Donde  $\rho(X^N)$  es la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en un estado  $X^N$ , donde:

$$\rho(X^N) = \frac{\exp\left(\frac{v(r_{ij})}{kT}\right)}{\int dX^N \exp\left(\frac{v(r_{ij})}{kT}\right)} \quad (40)$$

Cuando  $A(X^N) = U(X^N)$ , la energía potencial intermolecular, por ejemplo, entonces  $\langle A \rangle = \langle U \rangle$  es el promedio de la parte configuracional de la energía interna.

En las simulaciones Monte Carlo el promedio en la ecuación (40) se aproxima generando un gran número de configuraciones moleculares de prueba  $X^N$  y reemplazando las integrales por sumas, sobre un número infinito de configuraciones. Estas configuraciones se evalúan con el algoritmo de Metrópolis [18].

El método usual para poner en práctica la probabilidad de la transición del algoritmo Metrópolis es el siguiente: a una molécula  $i$  se le induce un desplazamiento aleatorio  $\Delta r$  de su posición inicial a una nueva posición dentro de un cubo de lado  $L$ , centrado en la posición original de la molécula  $i$ . Se tiene libertad de elegir algún valor apropiado de  $L$ . Sí  $L$  es muy pequeño, muchas de las configuraciones probadas serán aceptadas, pero ésta puede no mostrar todas las configuraciones posibles eficientemente; mientras que si  $L$  es muy grande, la mayoría de las configuraciones probadas serán rechazadas. A menudo  $L$  se ajusta de manera que aproximadamente el 50% de los ensayos son aceptados.

Una vez el movimiento se ha hecho la energía potencial intermolecular  $v(X^N)$  se calcula junto con el cambio en el potencial,  $\Delta v = v(X^N) - v(X^M)$ . Sí  $\Delta v$  es negativo, por ejemplo, si  $\rho(X^N)/\rho(X^M)$  es mayor que la unidad, entonces el movimiento se acepta. Sí  $\Delta v$  es positivo, por ejemplo,  $\rho(X^N)/\rho(X^M)$  es menor que la unidad, entonces el movimiento se acepta con probabilidad:

$$\rho(X^N)/\rho(X^M) = \exp\left(\frac{\Delta v(r_{ij})}{kT}\right) \quad (41)$$

La decisión para aceptar o rechazar el movimiento en este último caso es asignando un número al azar  $\zeta$  con un valor en el rango de 0 a 1. Si  $\zeta \leq \exp\left(\frac{v(r_{ij})}{kT}\right)$  el movimiento se acepta; de otro modo se rechaza [18]. Si el estado  $n$  se rechaza, entonces el antiguo estado  $m$  es de nuevo tomado como la nueva configuración de la serie. Esta condición por lo general es resumida escribiendo la probabilidad de aceptación de un ensayo como [18]:

$$P_{mov} = \min\left[1, \exp\left(\frac{v(r_{ij})}{kT}\right)\right] \quad (42)$$

Identificándose la probabilidad de aceptar el movimiento por  $P_{mov}$ . En el proceso de adsorción se utiliza constantemente el ensamble gran canónico, debido a que es el más adecuado para sistemas en equilibrio. En este ensamble se fijan variables tales como el potencial químico, volumen y temperatura. Como no se tiene un número de moléculas fijas en el proceso, es posible de que además que las partículas se puedan mover y evaluar la probabilidad de aceptar el movimiento según la regla de aceptación de la Ec. (42), también se puedan crear y destruir partículas [18], cuyas probabilidades de aceptación están dadas por las ecuaciones (43) y (44) respectivamente:

$$P_{crea} = \min\left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp\left(\frac{\mu - \Delta v}{kT}\right)\right] \quad (43)$$

$$P_{dest} = \min\left[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\left(\frac{-\mu - \Delta v}{kT}\right)\right] \quad (44)$$

donde,  $P_{crea}$  es la probabilidad de aceptar la creación,  $P_{dest}$  la probabilidad de aceptar la destrucción de una partícula,  $V$  es el volumen del sistema,  $N$  el número de partículas y  $\Lambda$  es la longitud de onda de Bröglie. En general, este es el método más adecuado para representar sistemas en equilibrio, como es el caso del fenómeno de adsorción.

### 3.2.2. Selección del software y de la fuerza de campo

Al iniciar esta investigación, no era claro el panorama de cómo corroborar teóricamente el comportamiento anómalo descrito por las isósteras de adsorción (si realmente existía la formación de cluster). Por tal motivo, se pensó en un software basado en Monte Carlo que describiera el fenómeno de adsorción para esta pareja. Inicialmente se hizo una revisión literaria y se encontró un software comercial reconocido científicamente a nivel mundial, el software Materials Studio 4.1. El cual contiene un modulo que describe la adsorción de fluidos, especialmente la del agua en sólidos porosos [19]. El modelo utilizado como fuerza de campo fue COMPASS.

La fuerza COMPASS (Condensed-phase Optimizeed Molecular Potentials for Atomics Simulation studies) fue desarrollada con base en parámetros experimentales y cálculos de mecánica cuántica de alto nivel. Esta fuerza de campo es la primera fuerza ab-initio que permite predecir exacta y simultáneamente las características del adsorbato (estructurales, conformacionales, vibratorias, etc.) y de las características de la fase condensada (ecuación de estado, energías vibracionales, energías cohesivas, etc.).

Esta fuerza tiene en cuenta las interacciones entre las moléculas de agua y las de las moléculas de agua con el sólido poroso (zeolita 13X). Dos tipos de interacciones fueron consideradas:

- Las Interacciones electrostáticas fueron modeladas por potenciales Columbianos:

$$E_{elect} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (45)$$

donde,  $r_{ij}$  es la distancia entre dos átomos.

Las interacciones electrostáticas están representadas por modelos de carga parcial atómica, el cual representa la separación de carga entre dos átomos enlazados.

- Las Interacciones de Van der Waals, London y enlaces de hidrógeno fueron modeladas por Potenciales de Lennard-Jones 6-9:

$$E_{vdw} = \sum_{i,j} E_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (46)$$

Los parámetros de Lennard-Jones en el software Materials Studio 4.1 no pueden ser modificados, debido a que se encuentran encriptados.

### 3.2.3. Resultados Simulación Monte Carlo

El modelo de la zeolita fue creada a partir de un archivo estructura FAU (faujasita) el cual se encuentra disponible en el software. Los cationes de sodio

fueron ubicados cercanos a los átomos de aluminio usando el módulo Sorption Locate. Para el cálculo de la isoterma se fijó la temperatura (343 K) y el rango de presiones de operación de la misma (<16 kPa). Además del número de pasos para asegurar el equilibrio ( $32 \times 10^7$ ). Los resultados obtenidos del equilibrio de adsorción de agua en zeolita 13X a 343 K utilizando el algoritmo Metrópolis son presentados en la Figura 30.

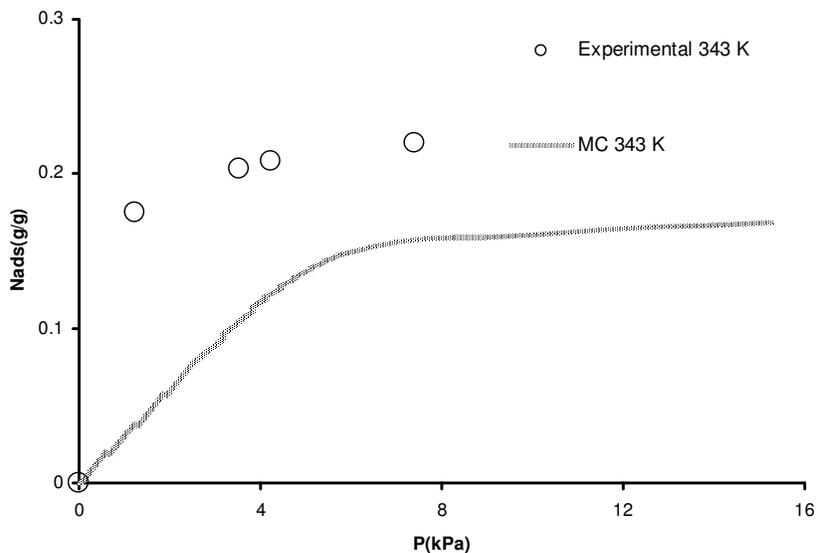


Figura 30. Isotherma de adsorción de agua en zeolita 13X a 343 K.

La isoterma de adsorción de agua-zeolita 13X fue comparada con los datos experimentales obtenidos por TGA. Los resultados teóricos describen el comportamiento cualitativo de los datos experimentales. Sin embargo a altas presiones, los datos simulados están por debajo de los experimentales, en un factor de 2, aproximadamente. A bajas presiones los errores son mayores debido a encontrarse en la región de Henry [1]. Esta tendencia indica que las configuraciones disponibles en la celda de adsorción son menores energéticamente en la simulación que a nivel experimental. Posiblemente una explicación para este comportamiento, se deba a que los cationes de la zeolita permanecen fijos durante la simulación MC de adsorción con este software. En cambio, simulaciones para esta misma pareja reportada por Chanon [21], los cationes permanecían móviles. Esto es conocido desde el trabajo de Barrer y Bratt [22], donde el ión móvil juega un papel importante en las propiedades termodinámicas de la adsorción de agua en Faujasitas.

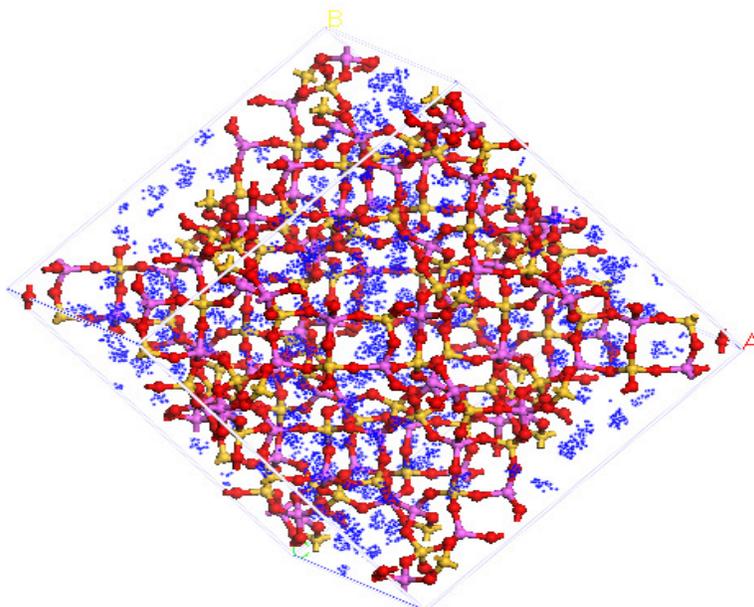


Figura 31. Celda de la pareja adsorptiva agua-zeolita 13X (Los puntos azules representan los cluster de agua debido a los enlaces de hidrógeno).

El software no permite que el ión se movilice por los canales de la zeolita. Sin embargo, los resultados teóricos cualitativamente confirman la formación de cluster (ver Figura 31) y genera una tendencia similar a la reportada por la pareja agua-zeolita 13X. De esta forma se corrobora las etapas bajo las cuales fue construido el modelo termodinámico basado en la teoría química.

### 3.3. CONCLUSIONES PARCIALES

El modelo basado en la teoría química describe bastante bien el comportamiento anómalo de las pareja agua/zeolita 13X. A bajas presiones y bajas cantidades adsorbidas las moléculas de agua se adsorben en los sitios altamente energéticos. A medida que la presión aumenta se favorece la formación de cluster y genera una disminución en el calor isósterico, al ser un promedio entre la adsorción de agua en sitios Brønsted y los enlaces de hidrógeno en la fase adsorbida como en la fase gaseosa.

Entre los datos experimentales y teóricos existen pequeñas desviaciones posiblemente por problemas a nivel experimental y de ajuste en la regresión no-lineal de los datos de equilibrio de adsorción.

Se hizo uso de un software comercial de simulación Gran Canónico Monte Carlo (GCMC) para corroborar la formación de cluster. El cual describe cualitativamente el comportamiento fijado por los datos experimentales. Aunque cuantitativamente no son muy precisos. Posiblemente porque el software fija los cationes durante la simulación. Contrario a lo reportado en la literatura, donde se especifica la influencia del catión móvil en las propiedades termodinámicas. Sin embargo corrobora lo planteado a nivel termodinámico en el modelo basado en la teoría química de formación de cluster.

### 3.4. REFERENCIAS

1. O. Talu, F. Meunier, *AIChE* 42 (3), 809 (1996).
2. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 209 (1938).
3. S. Brunauer. *The adsorption of gases and vapours*, Oxford University Press, (1938)
4. A. Eucken, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 16, 345 (1914).
5. M. Polanyi, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 16, 1012 (1914).
6. M. Polanyi, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 18, 55 (1916).
7. M.M. Dubinin, *J. Colloid. Int. Sci.* 23, 487 (1967).
8. M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, *Russian Chem. Bulletin.* 1, 5 (1971).
9. 16. M.M. Dubinin, V.V Serpinsky, *Carbon*, 19, 402 (1981).
10. A. Dabrowski, *Advances in Colloid and Interf. Sci.* 93, 135 (2001).
11. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G de Azevedo, *Termodinámica Molecular Del equilibrio de fases*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1986).
12. J. M. Smith, H.C Van Ness y M.M. Abbott. *Introducción a la Termodinámica en ingeniería Química*, McGraw-Hill, (1997).

13. H. Renon, J.M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. 22, 299 (1967).
14. S.E. Horry, J.M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. 22, 1025 (1967).
15. J.F. Orrego, Simulación de la adsorción de gases sobre sólidos porosos utilizando el método Monte Carlo. Instituto de Química-Universidad de Antioquia, Medellín. 2003.
16. K. Binder, Montercarlo Method in Statistical Physics. Springer. Berlin. 1986.
17. G. Cicotti, D. Frenkel, I. R. Mc Donald, Simulation of Liquids and Solids. North-Holland. Amsterdam. 1987.
18. D. Frenkel, B. Smit, Undersatnding Molecular Simulation From Algorithms to Applicatios, Academic Press. 2002.
19. J.M. Prausnitz, R.N Lichtenthaler, E. Gomes, Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases.3rd edición. Prentice Hall. España. 2000.
20. F. P.Schmidt, Optimizing Adsorbents for Heat Storage Applications: Estimation of Thermodynamic Limits and Monte Carlo Simulations of Water Adsorption in Nanopores. Doctoral Tesis. ISE. 2004. Alemania.
21. Y. M. Channon, C. R. A. Catlow, A. M. Gorman, R. A. Jackson. J. Phys. Chem. B 102(21), 4045 (1998).
22. R. M. Barrer, G. C. Bratt. J. Phys. Chem. Solids 12, 130 (1959).

## 4. CONCLUSIONES GENERALES

A partir de este trabajo se destacan las siguientes conclusiones:

- Las isósteras de adsorción pueden ser calculadas usando la Teoría de Polanyi con una reducción en el tiempo experimental respecto a otros métodos experimentales. Este método novedoso es una herramienta que facilita la construcción de isósteras y genera una buena predicción de los datos experimentales tanto para moléculas polares como no polares en adsorbentes energéticamente heterogéneos.
- La síntesis de nuevos materiales adsorbentes basados en sales higroscópicas soportadas en sólidos porosos, debe hacerse usando como soporte un adsorbente mesoporoso. Esto es debido a que en los adsorbentes microporosos la dispersión de la sal en la superficie del adsorbente es baja y el tamaño de los cristales son más grandes que algunos de los microporos, lo cual bloquea la porosidad de estos adsorbentes.
- La cantidad de agua que puede capturar en equilibrio los SHS decrece en el siguiente orden: S<sub>Ca</sub>17>S<sub>Li</sub>17>S<sub>Mg</sub>17>>S. La desorción completa del agua en sílice-SHS puede ser alcanzado a temperaturas relativamente bajas (100 – 120 °C), haciendo de este un buen candidato para los sistemas de refrigeración que operan con energía solar.
- El S-SHS presentan un incremento considerable cuando se incrementa el contenido de la sal en la superficie del soporte. El mejor material soportado en este estudio fue el S<sub>Ca</sub>33, el cual alcanzó retener en el equilibrio 0.85 g de agua por g de sorbente, superior a lo reportado en la literatura.
- Las isósteras de adsorción de agua-zeolita 13X presentan un comportamiento extraño e inusual a bajas cantidades adsorbidas y altas presiones. El cual desaparece a medida que la cantidad adsorbida se aproxima a la saturación.
- El modelo basado en la teoría química describe bastante bien el comportamiento anómalo de las pareja agua/zeolita 13X. A bajas presiones y

bajas cantidades adsorbidas las moléculas de agua se adsorben en los sitios altamente energéticos. A medida que la presión aumenta se favorece la formación de cluster y genera una disminución en el calor isósterico, al ser un promedio entre la adsorción de agua en sitios Brønsted y los enlaces de hidrógeno en la fase adsorbida como en la fase gaseosa.

- Se hizo uso de un software comercial de simulación Gran Canónico Monte Carlo (GCMC) para corroborar la formación de cluster. El cual describe cualitativamente el comportamiento fijado por los datos experimentales. Aunque cuantitativamente no son muy precisos. Posiblemente porque el software fija los cationes durante la simulación. Contrario a lo reportado en la literatura, donde se especifica la influencia del catión móvil en las propiedades termodinámicas.

Como aporte científico debido al desarrollo de esta Tesis Doctoral, los siguientes artículos han sido publicados:

- Cortés F.B, Mejía J., Chejne F. “Mathematical Model of the Sorption Phenomenon of Methanol in Activated Coal”. Energy Conversion and Management (2009).
- Cortés F.B y Chejne F. Irreversibilidades en los Procesos Adsorptivos. Revista Ingeniería Química, España. (2009)
- Cortés F.B y “Diferentes Técnicas y Modelos Utilizados En La Adsorción De Sólidos Microporosos: Revisión Del Estado Del Arte”. Revista en Ingeniería Química, España. (2008)

Publicaciones en revisión:

- Cortés F.B, Chejne F., Molina O. “Advantages and limitations thermodynamic limitations of the Experimental Sorption Isothermic Method”. Adsorption. April 2008.
- Cortés F.B, Chejne F., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. and Pérez-Cadena A.F. “Water Adsorption on Zeolite 13X: Comparison of the Two

Methods Based on Mass Spectrometry and Termogravimetry". Adsorption. October 2008.

- Cortés F.B, Chejne F., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. and Pérez-Cadena A.F. "Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications".Energy Conversion and Management. Jul. 2009
- Cortés F.B, Chejne F. "Novel Method for obtaining Isosteres Using Polanyi Postulate".Journal of Colloids and Interface Science. Augut. 2009.

## 5. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados y conclusiones de esta investigación se propone las siguientes recomendaciones:

- Seguir ahondando en la síntesis de nuevos materiales adsorbentes para mejorar el coeficiente de desempeño, disminuir tiempos de ciclo, aumentar la capacidad de adsorción, mejorar la transferencia de calor dentro del lecho, entre otras.
- Buscar nuevos métodos o estrategias experimentales que permitan obtener el comportamiento descrito por la pareja agua-zeolita 13X a condiciones de presión y temperatura mayores a las que fueron evaluadas en esta Tesis.
- Incluir la no idealidad de la fase gaseosa por medio de la adición del factor de Poynting en el modelo desarrollado en esta Tesis, el cual será de gran interés para explicar y predecir el comportamiento descrito por la pareja agua-zeolita 13X a presiones y temperaturas más altas.
- Avanzar en los estudios de simulación molecular hasta ahora desarrollados, donde se puedan ubicar los centros activos y movibilidades del catión a través de la superficie para que simulen un comportamiento más real del sistema estudiado en esta investigación mediante el software comercial Materials Studio v 4.1.
- Hacer un software de simulación molecular que permita obtener los datos de equilibrio necesarios para alimentar el modelo basado en la Teoría de Polanyi y así generar un modelo completamente teórico acoplando dos herramientas comúnmente usadas, la simulación molecular y la teoría de Polanyi para describir el comportamiento en el equilibrio de sorción en materiales microporosos.

## A APENDICE: MODELO BASADO EN LA FORMACIÓN DE CLUSTER - TEORÍA QUÍMICA PARA LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DESCRITO POR LA PAREJA AGUA – ZEOLITA 13X

### TEORÍA QUÍMICA

La Teoría Química fue concebida inicialmente por Dolezalek en 1908 [1] casi al mismo tiempo que la teoría de Van Laar [2], pero fue desarrollada en su totalidad por Lambert en 1953 [3], en conexión con sus estudios de gases polares orgánicos y sus mezclas. Esta teoría refleja fácilmente las desviaciones tanto positivas como negativas de la idealidad debido a la formación de cluster por enlaces de hidrógeno. Además puede aplicarse tanto a líquidos como gases polares donde se presenten este tipo de enlaces.

El grado de la asociación depende de la presión o composición. Es decir, el metanol (Metoh) en estado puro se presenta como dímero, trímero y tetrámero debido a la formación de cluster por los enlaces de hidrógeno formados entre las moléculas. Cuando el Metoh se diluye en hexano en exceso el metanol existe como monómero. Al aumentar la concentración de Metoh, se presenta en forma de polímeros. La fracción de Metoh que exista en esa mezcla depende directamente de la concentración de metanol. Como resultado se obtiene una desviación de idealidad, donde la fugacidad es una función de la concentración molar de Metoh. Esta asociación se da por la presencia de dos átomos muy electronegativos (ver Figura A. 1).

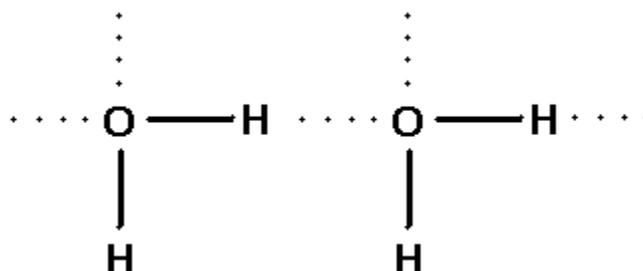


Figura A. 1. Formación de i-meros (--- Enlaces de Hidrógeno, — Enlaces Covalentes)

Los enlaces de hidrógeno son enlaces débiles que oscilan entre 8 y 40 kJ/mol [3]. Por lo tanto, son fáciles de romper, por esto sus efectos suelen disminuir a altas temperaturas. Debido a que la energía cinética de las moléculas es suficiente para romper los enlaces. Sin embargo, existe un efecto contrario cuando la presión aumenta, la cual favorece la formación de los mismos. Esto se corrobora con la ley de acción de masas, donde se puede observar que para una fase condensada, cuando la concentración de monómeros disminuye la concentración de  $i$ -meros aumenta (ver ecuación (1)).



Para una fase gaseosa, se sugirió que la desviación del comportamiento ideal de los gases podría ser por la formación de cluster, especies químicas diferentes al monómero. A partir del principio de Le Chatelier se puede demostrar que a bajas presiones la formación de polímeros por enlaces de hidrógeno es despreciable, generando como resultado un comportamiento de gas ideal. Contrario a lo sucedido a altas presiones, donde pueden ocurrir grandes desviaciones de la idealidad [3].

La constante de equilibrio de dimerización refleja la interacción de dos monómeros  $A$  y a su vez presenta una relación con el segundo coeficiente virial. De la misma forma la formación del trímero tiene una relación directa con el tercer coeficiente virial y así sucesivamente. Según Lambert [2] para un gas puro  $A$  las fuerzas pueden dividirse en dos:

- i) Fuerzas de dispersión: las que existe en todas las sustancias gaseosas (fuerzas intermoleculares).
- ii) Fuerzas de asociación química: las que dan lugar a la formación de nuevas especies o polímeros (debido a enlaces de hidrógeno).

A densidades moderadas, las primeras son responsables del segundo coeficiente virial mientras que las fuerzas de asociación son responsables de las constantes de equilibrio. Por lo tanto, Lambert [2] propone una ecuación de estado para describir la formación de cluster en la fase gaseosa:

$$Pv = n_T (RT + BP) \quad (2)$$

donde,  $B$  es el segundo coeficiente virial.

$$B = B_{polar} + B_{nopolar} \quad (3)$$

Lambert [2] demostró que  $B_{polar}$  es directamente proporcional a la constante de equilibrio de dimerización.

$$B_{polar} = -RTK / P^0 \quad (4)$$

Las técnicas para calcular  $B_{nopolar}$  son algo arbitrarias pero se puede estimar por la ecuación de Shneider y Pitzer [4]:

$$\frac{B_{nopolar} P_c}{RT_c Z_c} = c_1 + c_2 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{-1} + c_3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{-2} + c_4 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{-2} \dots \quad (5)$$

En el procedimiento de Lambert [2]:

$$B_{polar} \gg B_{nopolar} \quad (6)$$

La dimerización solo puede justificar valores negativos del segundo coeficiente virial y del comportamiento del gas ideal (factor de compresibilidad menor a 1,  $Z < 1$ ). Sin embargo, para algunas moléculas estables la desviación puede ser positiva debido al concepto de volumen excluido, es decir, la innacesibilidad de parte del espacio debido al tamaño del cluster [3].

Por lo tanto, para las moléculas donde existe desviación positiva del comportamiento de gas ideal y del segundo coeficiente virial se tiene la siguiente ecuación de estado:

$$P(v - n_T b_m) = n_T RT \quad (7)$$

donde,  $v$  es el volumen total,  $n_T$  es el numero de moles totales reales  $n_T b_m$  es el volumen excluido por el tamaño del polímero. A su vez,  $b_m$  es igual a  $B_{polar}$ . Por lo tanto la ecuación (7) parte desde la ecuación (2).

Si se toma un proceso donde se dimeriza una molécula de  $A$ , se tiene:

$$n_T = n_A + n_{A_2} \quad (8)$$

donde,  $n_A$  y  $n_{A_2}$  son las moles de monómero y del dímero  $A$  y  $A_2$ , respectivamente.

Si se dice que  $\alpha$  es el número de moles que se dimerizan:



La constante de equilibrio de dimerización viene dada por:

$$K = \frac{\alpha(n_T - \alpha/2)P^0}{2(n_T - \alpha)P^2} \quad (10)$$

Por definición la constante de equilibrio esta definida como:

$$K = \exp\left[\frac{\sum_i \nu_i G_i^0}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-\Delta G^0}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}\right] \quad (11)$$

donde,  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico.

De una forma más general puede ser presentada la constante de equilibrio para usarla en formación de cluster con un tamaño superior o igual a la dimerización:

$$K = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{\nu_i} \quad (12)$$

donde,  $f_i$  y  $f_i^0$  es la fugacidad del componente  $i$  y la fugacidad estándar, respectivamente.

Como las reacciones de formación de cluster parten del equilibrio. Se debe tener claro que un sistema alcanza el equilibrio siempre y cuando la energía libre de Gibbs “ $G$ ” total llega a un valor mínimo, es decir:

$$d(nG)_{T,P} = 0 \quad (13)$$

Para una fase gaseosa se tiene:

$$d(nG) = (nv) dP - (ns) dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (14)$$

donde,  $s$  y  $\mu_i$  son entropía molar y potencial químico del componente  $i$ , respectivamente.

Aplicando la condición de equilibrio a la ecuación (14) se tiene que:

$$d(nG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (15)$$

El potencial químico para una mezcla se expresa así:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad (16)$$

Al reemplazar la ecuación (16) en (15) se tiene:

$$\sum_i v_i \mu_i^0 + RT v_i \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) = 0 \quad (17)$$

Reorganizando la ecuación (17) se tiene la constante de formación de cluster:

$$\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} = \exp\left[\frac{\left(-\sum_i v_i \mu_i^0\right)}{RT}\right] = K_i \quad (18)$$

Algo interesante que resaltar en esta teoría, es que la energía libre de reacción por la adición de una molécula  $i$  al tamaño del cluster se supone independiente del tamaño. Esta aproximación fue sugerida por Flory en 1944 [5] para polímeros en solución y adaptada por otros autores [6,7] para explicar las desviaciones en sistemas auto - asociativos en fase líquida y vapor, respectivamente. Bajo esta suposición, el potencial químico del  $i$ -mero y el monómero están relacionados a condiciones estándar de la siguiente forma:

$$i\mu_i^0 + (i-1)\delta G^0 = \mu_i^0 = v_i\mu_1^0 + (v_i-1)\delta G^0 \quad (19)$$

donde,  $\delta G^0$  es la energía libre de reacción por el aumento del tamaño del cluster. Si se reemplaza la ecuación (19) en la ecuación (18) se tiene:

$$\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} = \exp\left[\frac{\left(-\sum_i (v_i-1)\delta G^0\right)}{RT}\right] = K_i = K_T^{v_i-1} = K_T^{i-1} \quad (20)$$

Como se mencionó anteriormente, la teoría química puede ser aplicada a fases condensadas, para las cuales ya no solo van a existir fuerzas de dispersión tipo London, sino interacciones entre las moléculas formando nuevas especies químicas. Lo cual puede explicar la desviación de la idealidad para esta fase [3].

## ECUACIONES DE ESTADO

Debido a que en el equilibrio químico de formación de cluster esta referido a la fugacidad, una ecuación de estado es necesaria para calcularlas. Las relaciones termodinámicas relacionan la fugacidad mediante una ecuación de estado [8]:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{X_i \pi} = \int_0^\pi \left[ \bar{v}_i - \frac{RT}{\pi} \right] d\pi \quad (21)$$

donde,  $\bar{v}_i$  es el volumen parcial molar.

La ecuación de estado más conocida y utilizada para describir el comportamiento de la fase adsorbida es la representada por un comportamiento de gas ideal. Sin embargo esta ecuación tiene dos suposiciones básicas: (i) no existe formación de cluster y (ii) No existe interacciones laterales entre las moléculas [1]. Si se llegará a utilizar esta ecuación simplista de estado (gas ideal) sería no realista por la primera suposición, pero no sería tan alejado de la realidad ignorar las interacciones laterales. Por lo tanto se debe elegir una ecuación de estado que incluya la formación de cluster. La ecuación de Volmer [9] se propone para describir el comportamiento de la fase adsorbida:

$$\pi(\bar{v} - n_T b) = n_T RT \quad (22)$$

donde,  $b$  es el tamaño del cluster (ver ecuación (7)), el cual esta definido como:

$$b = i b_1 \quad (23)$$

donde,  $b_1$  es el tamaño del monómero.

Introduciendo la ecuación (22) en la (21) se tiene:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{X_i \pi} = \int_0^\pi b d\pi \quad (24)$$

Tomando la ecuación (23) e integrando la ecuación (24) se tiene:

$$f_i = \pi x_i \exp(ib_1 \pi / RT) \quad (25)$$

Por analogía se puede tener la fugacidad explícita para la fase gaseosa desde la ecuación (25):

$$f_i = y_i P \exp(ib_1 P / RT) \quad (26)$$

## EQUILIBRIO DE FASES

Como el adsorbato en fase gaseosa y condensada se encuentra en equilibrio, el cambio de energía libre de Gibbs es cero (ver ecuación 13). Por lo tanto se tiene para un sistema adsorbtivo lo siguiente:

$$d(nG) = (na) d\pi - (ns) dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (27)$$

donde,  $a$  es el área molar y  $n_i$  esta definido como:

$$dn_i = x_i dn + n dx_i \quad (28)$$

donde,  $x_i$  y  $n_i$  son la fracción molar y el tamaño del componente  $i$ , respectivamente.

Por relación de adición [10] de una propiedad molar parcial, como la energía libre de Gibbs se tiene:

$$d(nG) = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (29)$$

Introduciendo la ecuación (28) y (29) en la (27) y simplificando se obtiene la ecuación de Gibbs:

$$vd\pi - SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (30)$$

Por analogía se puede aplicar esta isoterma a sistemas donde se formen cluster. De tal forma la ecuación (30) queda de la siguiente forma:

$$(v-b)d\pi - SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (31)$$

donde,

$$d\mu_i^g = RTd \ln f_i^g \quad (32)$$

Reemplazando la ecuación (32) en la (31) se obtiene la siguiente expresión:

$$(v-b)d\pi - SdT + \sum_i x_i RT d \ln f_i = 0 \quad (33)$$

Si se supone temperatura constante se tiene la isoterma de Gibbs:

$$(v-b)d\pi + \sum_i x_i RT d \ln f_i = 0 \quad (34)$$

Si se piensa que el comportamiento de la fase condensada puede ser descrito por la ecuación (22), se tiene:

$$\frac{d\pi}{\pi} + \sum_i x_i d \ln f_i = 0 \quad (35)$$

Ahora, si se aplica este concepto de equilibrio a un sistema multicomponente, se debe plantear una igualdad entre los potenciales químicos de las dos fases para cada una de las especies coexistentes:

$$\mu_i^g = \mu_i^a \quad (36)$$

donde, el potencial químico de la fase gaseosa esta dado por:

$$\mu_i^g = \Gamma_i^g + RT \ln P_i^g \quad (37)$$

y el potencial químico de la fase condensada esta determinado por:

$$\mu_i = \Gamma_i + RT \ln f_i \quad (38)$$

incluyendo las ecuaciones (37) y (38) en la (36) se tiene:

$$f_i = P_i \exp \left[ \frac{\Gamma_i^g - \Gamma_i}{RT} \right] \quad (39)$$

Si la fase gaseosa es ideal se tiene:

$$\frac{f_i}{P} = \exp \left[ \frac{\Gamma_i^g - \Gamma_i}{RT} \right] \quad (40)$$

donde, el término del lado derecho es el inverso de la constante de Henry, es decir:

$$\left[ \frac{\Gamma_i^g - \Gamma_i}{RT} \right] = H(T)^{-1} \quad (41)$$

## ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Para obtener la isoterma de adsorción se debe definir la cantidad adsorbida. Por lo tanto  $N$  "cantidad adsorbida en la superficie" va estar definida como:

$$N = \sum in_i = n \sum_i ix_i \quad (42)$$

donde,  $N$  es el número de moles adsorbidas por gramos de adsorbente.

Si se correlaciona con el tamaño del polímero “ $b$ ” (ver ecuación (23)) se tiene:

$$N = b \quad (43)$$

Ahora, si se toma la ecuación (21) y se introduce la ecuación (25) se tiene:

$$x_i = x_1^i (K_T \pi)^{i-1} \quad (44)$$

Como es conocido, la sumatoria de las todas fracciones molares de los  $i$ -meros deben ser igual a 1, es decir:

$$\sum_i x_i^i (K_T \pi)^{i-1} = 1 \quad (45)$$

Expandiendo la ecuación (45) y truncándola en el segundo término, se obtiene lo siguiente:

$$x_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_T \pi}}{2K_T \pi} \quad (46)$$

Este término es la principal diferencia con el modelo de Talu y Meunier [11], los cuales reportan:

$$x_1 = \frac{1}{1 + K_T \pi} \quad (46^*)$$

Tomando como base la ecuación (45) y reemplazandola en la (42) se tiene:

$$N = \sum in_i = n \sum_i ix_i = n \left[ \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_T \pi}}{4K_T \pi} \right] \quad (47)$$

Si a la ecuación de estado para la fase condensada (ver ecuación (22)) se aplica la definición de tamaño de cluster (ver ecuaciones (23) y (42)) se obtiene la siguiente expresión:

$$\pi \left( \bar{v} - \sum_i ix_i b_1 \right) = RT \quad (48)$$

Redefiniendo el volumen molar y el tamaño del monómero, respectivamente como:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{A}{n} \\ b_1 &= \frac{A}{N_m} \end{aligned} \quad (49)$$

donde,  $A$  y  $N_m$  son el área superficial específica y la máxima capacidad de adsorción, respectivamente.

Reemplazando (49) en (48) y reorganizando se tiene:

$$\left. \frac{\pi A}{RT} \right|^{-1} = \sum_i ix_i \left[ \frac{N_m - N}{N.N_m} \right] = \psi^{-1} \quad (50)$$

Ahora reemplazando la ecuación (47) en (50) se tiene:

$$\frac{RT}{\pi A} = \left[ \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_T \pi}}{4K_T \pi} \right] \left[ \frac{N_m - N}{N.N_m} \right] = \psi^{-1} \quad (51)$$

Reorganizando se obtiene la siguiente expresión:

$$\psi = \frac{(4K\zeta + 1)^2 - 1}{8K} \quad (52)$$

donde,

$$\zeta = \frac{N_m * N}{N_m - N} \quad (53)$$

Talu Y Meunier [11] presenta un gran diferencia con respecto al modelo presentado en esta tesis en la variable  $\psi$  (ver ecuación (52) y (54)):

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\zeta}}{2K} \quad (54)$$

Desde las ecuaciones (25), (40), (41), (52) y (53) se tiene:

$$P = \frac{H\psi}{(K\psi + 1)} \exp(\psi / N_m) \quad (55)$$

Esta isoterma de adsorción depende directamente de la constante de reacción de formación de *i*-meros y de la constante de Henry. Esta isoterma describe correctamente el comportamiento descrito por la isósteras de agua en zeolita 13X.

## REFERENCIAS

1. F. Dolezalek, Z. Physc. Chem., 64, 727 (1908)
2. J.D. Lambert, Discuss Faraday Soc., 15, 226 (1953).
3. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G de Azevedo, Termodinámica Molecular Del equilibrio de fases, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1986).
4. D.R. Schreider, K.S. Pitzer, Fluid Phase Equilibria, 46, 113 (1989).
5. P.J Florry. „Thermodynamics of heterogeneous Polymers and Their Solutions“ J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
6. H. Renon, J.M Prausnitz “On the Thermodynamics of Alcohol Hydrocarbon Mixtures” Chem. Eng. Sci. 22, 299 (1967).
7. O. Redlich, A. T. Kister, “ On Thermodynamics of non-electrolyte solutions and Its Technical Aplication: III. Systems with Associated Componentes.” J. Chem. Phys. 15, 849 (1947).
8. H.C. Van Ness “ Adsorption of Gases on Solids,” Ind. Eng. Chem. Fund., 8, 464, 1969.
9. S. Ross, J.P. Olivier., “ on Physical Adsorption” Wiley, New York (1964).

Apéndice A

10. J. M. Smith, H.C Van Ness y M.M. Abbott. Introducción a la Termodinámica en ingeniería Química, McGraw-Hill, (1997).

11. O. Talu, F. Meunier, AIChE 42 (3), 809 (1996)