

**EVALUACIÓN DEL CÁLCULO DEL VOLUMEN DE MICROPOROS
EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE METANO
SOBRE CARBONES ACTIVADOS**

**EVALUATION OF THE CALCULATION OF MICROPORES VOLUME IN THE
STUDY OF METHANE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBONS.**

**AVALIAÇÃO DO CÁLCULO DO VOLUME DOS MICROPORES NO ESTUDO
DA ADSORÇÃO DE METANO EM CARVÕES ATIVADOS**

Andrés A. García, Juan C. Moreno², Jesús A. García¹, Liliana Giraldo¹

Recibido: 21/02/07 – Aceptado: 27/04/07

RESUMEN

El presente estudio evalúa diferentes métodos de cálculo del volumen de microporos para materiales carbonosos. Se buscó un método que permitiera obtener valores cercanos al volumen de microporos calculado en las isothermas de metano a alta presión, a partir de isothermas de adsorción a bajas presiones (N₂ y CO₂). El mejor ajuste lo presentó el cálculo por medio de la ecuación de Dubinin-Astakhov aplicado a las isothermas de dióxido de carbono, CO₂, a 273 K.

Palabras clave: adsorción de metano, parámetros de adsorción, comparación de isothermas.

ABSTRACT

Different methods for micropore volume calculation in carbonaceous materials were studied. It was investigated a method

which approximates the micropore volume calculated from high pressure methane adsorption isotherms by means of low pressure adsorption isotherms (N₂ and CO₂). The best fit was achieved for the Dubinin-Astakhov equation for carbon dioxide isotherms, CO₂, at 273 K.

Key words: methane adsorption, adsorption parameters, comparison of isotherms

RESUMO

Os métodos diferentes para cálculos do volume do microporo em materiais carbonosos foram estudados. Foi pesquisado um método que aproximasse o volume do microporo calculado das isotérmicas de alta pressão do adsorção do metano por meio das isotérmicas de adsorção da pressão baixa (N₂ e CO₂). O melhor ajuste

1 Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. lgiraldogu@unal.edu.co

2 Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

te foi conseguido para a equação de Dudin- Astakov para o dióxido de carbono, CO₂, em 273 K.

Palavras chave: adsorção do metano, parâmetros do adsorção, comparação das isotérmicas.

INTRODUCCIÓN

La escasez de petróleo en los últimos años ha impulsado la búsqueda y el uso de combustibles alternativos. Entre ellos, el gas natural se considera como el sustituto más inmediato, dado que es una fuente de energía versátil que puede ser utilizada en distintos campos; por ejemplo, la producción de calefacción y la generación de electricidad son sus principales usos. El gas natural usado como combustible para vehículos es de bajo costo, comparado con la gasolina, y presenta un impacto ambiental menor (1).

Lo anterior ha impulsado notoriamente la exploración, explotación y aplicación del gas natural. Entre las aplicaciones, la adsorción de gas natural sobre materiales carbonosos influye especialmente sobre los procesos de recuperación del gas natural asociado al carbón (*coalbed methane*) y el almacenamiento de gas natural adsorbido, GNA. El GNA puede ser una alternativa interesante ya que reduce significativamente los inconvenientes del manejo y almacenamiento del gas natural comprimido, GNC, que son depósitos de grandes dimensiones, con geometría específica y de peso considerable. El uso de materiales adsorbentes para almacenar gas natural a presiones relativamente bajas, 3-4 MPa, es una posibilidad que puede hacer que los vehículos que usan gas natural sean competitivos.

La recuperación de gas natural asociado requiere una adecuada caracterización del carbón que permita evaluar la capacidad de gas almacenada en un reservorio (2-5). Para los tanques de almacenamiento de gas natural adsorbido, GNA, la adecuada caracterización superficial, especialmente de la porosidad, permite modelar la capacidad de almacenamiento del tanque y el comportamiento en la dinámica de carga/descarga (6-13).

Los dos casos anteriores corresponden a procesos de adsorción a alta presión, hasta 3 MPa, y en la actualidad es aun necesario medir las isotermas de metano a alta presión para obtener la información deseada del material adsorbente.

La motivación de este estudio nace de buscar parámetros que permitan conocer en profundidad las propiedades superficiales de un carbón activado. Dentro de estos parámetros, el volumen de microporos es uno de los más importantes y comúnmente empleados. Sin embargo, el empleo de diferentes adsorbatos y modelos hace que los valores obtenidos varíen dependiendo del tipo de poros involucrados en cada modelo y asequibles a cada adsorbato.

Se ha encontrado que la adsorción de metano ocurre principalmente en los microporos de un material, y la capacidad de retención de metano está directamente relacionada con la distribución de microporos de éste (14). En el presente trabajo se pretende identificar si en la caracterización de carbones activados a bajas presiones, con el uso de N₂ y CO₂ como adsorbatos, están involucrados el mismo tipo de poros que en la

adsorción de metano a 298 K y altas presiones para los carbones estudiados.

Consideraciones teóricas

El modelo de Dubinin-Astakhov para la adsorción de gases en materiales porosos establece una relación entre la cantidad de gas adsorbida en la superficie del sólido a la fugacidad relativa f/f_0 (W) y el potencial de adsorción (A), definido como:

$$A = RT \ln \left(\frac{f_0}{f} \right) \quad [1]$$

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad [2]$$

donde W_0 corresponde al volumen de microporos, β es el coeficiente de afinidad, relacionado con la interacción adsorbente-adsorbato, E_0 es la energía característica de adsorción, relacionada con la estructura porosa del material y n es el exponente DA, sin significado físico atribuido, pero relacionado con la distribución de poros en el material; así, materiales con amplias distribuciones de poro presentan coeficientes bajos, cercanos hasta 1, mientras que materiales con distribuciones de poro muy estrechas presentan valores altos, hasta 3. La ecuación de Dubinin-Radushkevich es un caso particular de la ecuación DA, donde $n = 2$, que es un valor típico de carbones activados (15).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales de estudio

Se estudiaron carbones activados de diferentes procedencias y propiedades textu-

rales, para cubrir un rango amplio de volúmenes y tipos de microporos.

La muestra CC1 es un carbón activado peletizado comercial, cuyo precursor lignocelulósico es cáscara de coco. La muestra CC2 corresponde a un tratamiento de oxidación realizado al carbón activado comercial de la muestra CC1, al llevar a cabo un calentamiento con HNO_3 5M a temperatura de ebullición en un equipo soxhlet durante tres horas.

La muestra CP1 corresponde a un carbón activado obtenido a partir de cuesco de palma africana mediante activación física con CO_2 a 900 °C durante 1,5 horas. El material precursor, cuesco de palma africana, fue previamente lavado con agua destilada (16).

La muestra CB corresponde a un carbón bituminoso de alto contenido de volátiles, extraído de la región de La Loma, departamento del Cesar, Colombia, activado en condiciones moderadas, sometido a pirólisis a 800 °C durante dos horas y activado con CO_2 durante una hora en un horno horizontal.

Caracterización

Las isotermas de nitrógeno a 77 K se midieron en un equipo Quantachrome Autosorb AS-6 y las isotermas de CO_2 a 273 K en un equipo diseñado y construido en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante.

Las isotermas de metano a altas presiones se realizaron a 298 K en un equipo volumétrico VTI, empleando alrededor de 0,4 g de muestra por isoterma y llevando a presiones de 3 MPa. Previamente a su aná-

lisis, cada muestra fue desgasificada a 250 °C durante dos horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de adsorción

Las Figuras 1 y 2 presentan las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ para la muestra CC1. La forma de la isoterma de nitrógeno permite apreciar el carácter microporoso de la muestra, isoterma tipo I, según clasificación IUPAC. Esta misma gráfica permite sugerir que la muestra tendrá una distribución de poros relativamente amplia, con microporos, supermicroporos y mesoporos. La existencia de tal distribución de poros se deduce por el incremento suave del volumen adsorbido a presiones relativas bajas y al ciclo de histéresis que se aprecia en la isoterma. Esto ilustra la utilidad de las isotermas de N₂ para caracterizar los sólidos porosos, al cubrir un

amplio rango de presiones relativas, permitiendo el llenado de diferentes tipos de porosidad en el material.

Sin embargo, el llenado de microporos ocurre a bajas presiones relativas, y en el caso de las isotermas de nitrógeno, se requieren muchos puntos en un rango de presiones relativas muy bajas, lo cual resulta en dificultades experimentales, como largos tiempos de equilibrio y necesidad de equipos muy sensibles.

La Figura 2 permite observar la isoterma de CO₂ a 273 K obtenida para la misma muestra. Se aprecia que este adsorbato hace posible trabajar a presiones relativas más bajas, que se encuentran en un rango de valores de P/P₀ menores a 0,005 y 0,03, lo cual resulta muy útil en la caracterización de la microposidad estrecha, que en algunos casos es difícil de determinar con las isotermas de N₂ a 77 K.

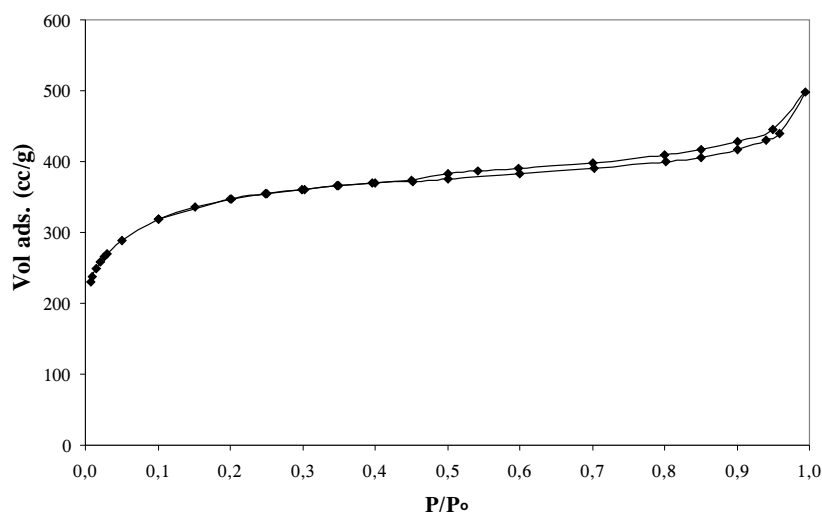


Figura 1. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K para la muestra CC1.

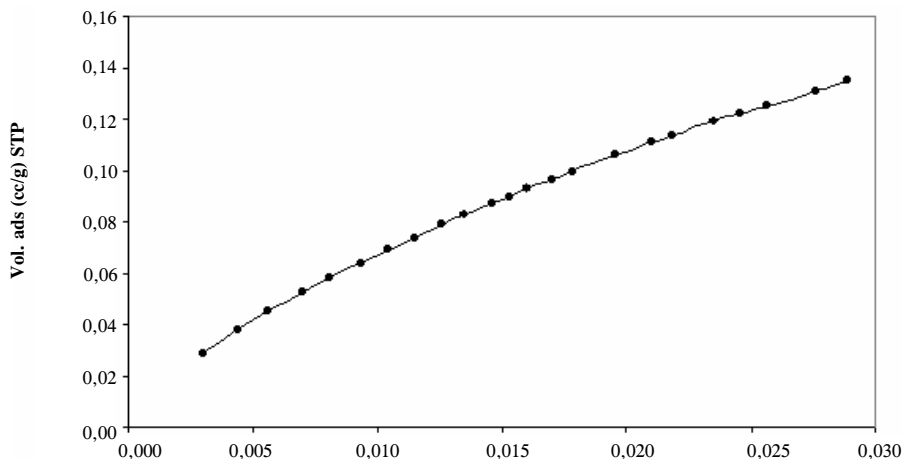


Figura 2. Isoterma de adsorción de CO₂ a 298 K para la muestra CC1

Luego, esta isoterma permite obtener de manera rápida una gran cantidad de puntos en la región de adsorción debida a los microporos.

En la Figura 3 se presenta cómo los datos de adsorción de CO₂ resultan más útiles al aplicar la ecuación de Dubinin-Radushkevich para analizar la microporosidad del material. En la gráfica, los datos de adsorción de CO₂ manifiestan un comportamiento lineal y alcanzan a cubrir un intervalo de presiones relativas más amplio. Por otro lado, los datos de adsorción de nitrógeno presentan desviaciones a la linealidad a bajos valores de presiones relativas, debido a problemas de difusión del adsorbato en poros estrechos y desviaciones a presiones relativas altas, debido a condensación capilar en los mesoporos (15); se conoce además que la parte inicial de las isotermas tipo I para carbones activados representa el llenado de microporos, y que la pendiente de la parte plana

a altas presiones relativas se debe a adsorción sobre la superficie no microporosa (17), que son las zonas que presentan no linealidad en la Figura 3, para la adsorción de N₂.

En las Figuras 4 y 5 se aprecian las curvas características calculadas para cada una de las muestras, según la ecuación de Dubinin-Radushkevich (18).

Los valores del coeficiente de afinidad (β) empleados fueron: N₂: 0,33, CO₂: 0,35, CH₄: 0,35.

Se puede observar que las isotermas de metano a alta presión están en un punto intermedio de potenciales de adsorción, entre los valores obtenidos para la adsorción de CO₂ a condiciones sub-críticas y las isotermas de N₂ a 77 K.

Vale la pena resaltar que, en general, los tres adsorbatos presentan una misma tendencia, lo cual indica que los tres siguen el mismo mecanismo de llenado de los micro-

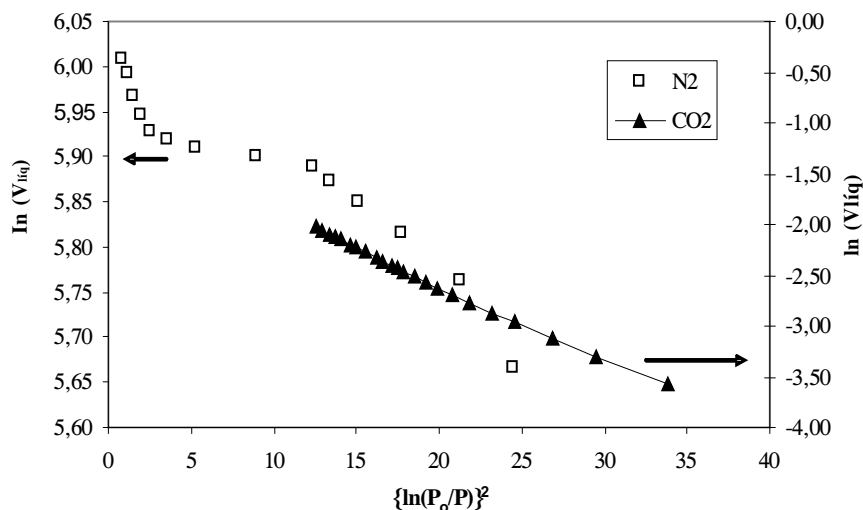


Figura 3. Ajuste lineal a la ecuación de Dubinin-Radushkevich de las isothermas de nitrógeno a 77 K y dióxido de carbono a 273 K sobre la muestra CC1

poros, como lo habían indicado estudios anteriores para el CO_2 y el N_2 (18).

Las muestras CC1 y CC2 (Figura 4) tienen un comportamiento similar, siendo notorias las desviaciones hacia mayores valores en la adsorción de N_2 , indicio de heterogeneidad en la porosidad de la muestra (presencia de supermicroporos y mesoporos). La muestra CC2 muestra desviaciones importantes aun para el CH_4 , indicando que esta muestra tiene una distribución de poros tan amplia que tanto el N_2 como el CH_4 se adsorben en mesoporos y supermicroporos.

La muestra CP1 (Figura 5) presenta desviaciones hacia menores valores en los datos de adsorción de N_2 , ya que esta muestra presenta poros estrechos que dificultan el acceso de las moléculas de N_2 . La muestra CB (Figura 5) no tiene reportados datos

de adsorción de N_2 debido a que presenta microporosidad muy estrecha, que dificulta el acceso del N_2 por problemas de difusión; esta muestra no presentó problema alguno en las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K, y de este modo, se pudo caracterizar el material.

La correlación entre los datos de CH_4 y CO_2 para las muestras CP1 y CB es buena, contrario a lo que ocurre con los datos de adsorción de N_2 , indicando que la adsorción de metano a altas presiones en estas muestras ocurre principalmente en los microporos.

Caracterización superficial

Se calculó el volumen de microporos para cada una de las muestras por medio de diferentes métodos. Con las isothermas de nitrógeno se calculó el área su-

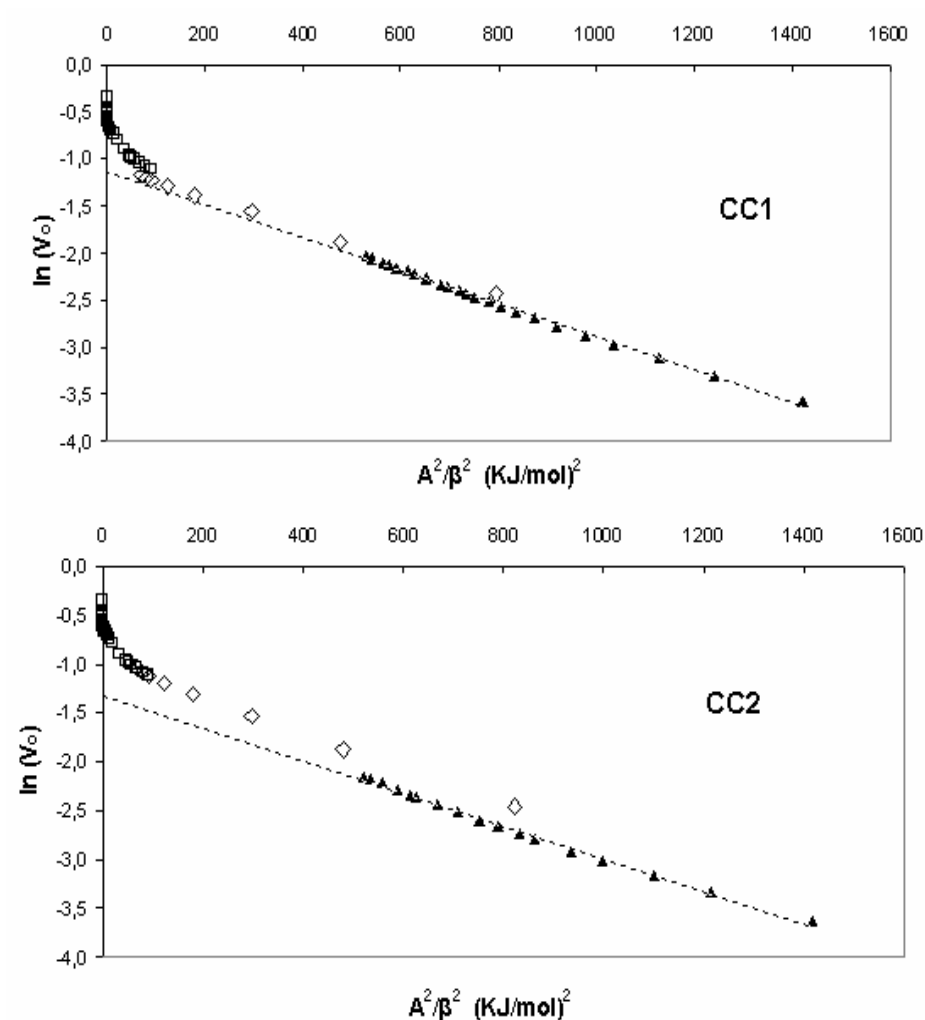


Figura 4. Curva característica de las muestras CC1 y CC2. (□) N_2 a 77 K, (◇) CH_4 a 298 K y altas presiones, (▲) CO_2 a 273 K

perficial por el método BET, el área externa, el área de microporos y el volumen de microporos. Este último se calculó por dos métodos: empleando la ecuación de Dubinin-Radushkevich y el método α ; como isoterma patrón se utilizó un carbón activado tratado térmica-

mente para eliminar su micro-porosi-dad, reportado por Rodríguez- Reinoso *et al.* (17). El tamaño medio de los microporos (L_0) se calculó empleando la ecuación de Stoeckli *et al.* (18) para valores de energía característica entre 42 y 20 KJ/mol:

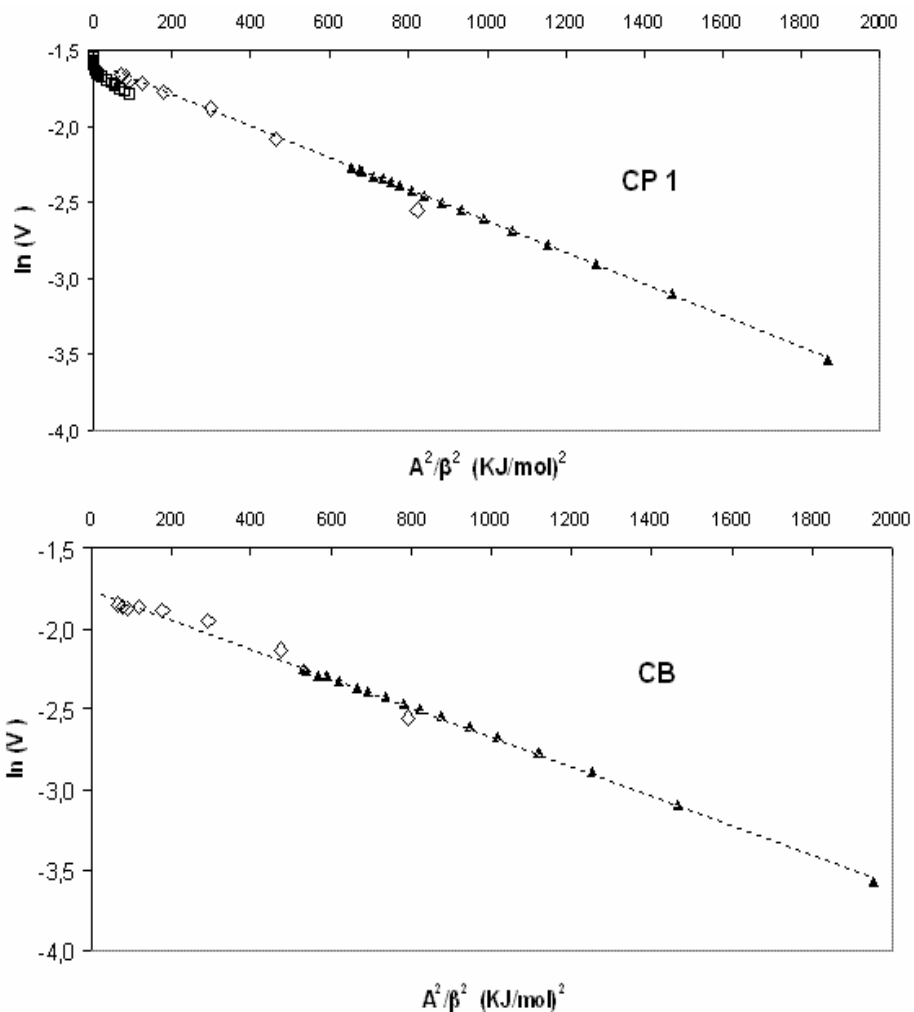


Figura 5. Curva característica de las muestras CP1 y CB. (□) N₂ a 77 K, (◇) CH₄ a 298 K y altas presiones, (▲) CO₂ a 273 K.

$$L_o(nm) = \frac{10,8}{E_o - 11,4} \quad [3]$$

Para menores valores de E_o (mayores tamaños de poro), se empleó la ecuación de Dubinin (18):

$$L_o(nm) = \frac{24}{E_o} \quad [4]$$

Los resultados de la caracterización superficial por medio de adsorción de N₂ se presentan en la Tabla 1.

Para las isothermas de CO₂ se calculó el volumen de microporos a partir de las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov. Para aplicar la ecuación

Tabla 1. Propiedades texturales de los carbones a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	S _{mic} (m ² g ⁻¹)	V _{mic} α-plot cc g ⁻¹	V _{mic} DR cc g ⁻¹	L _o (nm)
CC1	1012	109	903	0,46	0,54	1,5
CC2	1115	110	1005	0,42	0,43	1,4
CP1	537	12	525	0,19	0,19	0,9
CB	---	---	---	---	---	---

ción de Dubinin-Astakhov, se empleó una rutina de iteración que varía los parámetros n , E_o , W_o , reportando los valores que presentan el menor porcentaje de error relativo (δ) entre el punto calculado y el dato experimental, según la ecuación [5]:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{{}^n \text{exp}, i^{-n} \text{cal}, i}{{}^n \text{exp}, i} \right)^2} \quad [5]$$

La Tabla 2 presenta los resultados obtenidos para cada una de las muestras con las isothermas de CO₂.

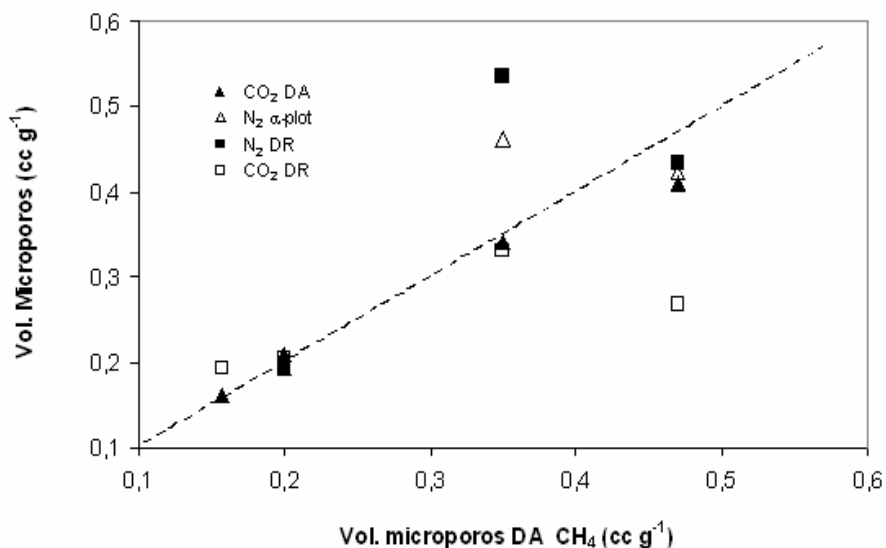

Figura 6. Correlación entre los volúmenes de microporos calculados a partir de isothermas de N₂ y CO₂ con los volúmenes de microporos calculados a partir de las isothermas de CH₄ (la línea punteada corresponde a la recta de pendiente 1)

Tabla 2. Propiedades de porosidad de los carbones, al ajustar los datos de las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K a la ecuación de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov

Muestra	DR		DA			
	V _o (cc g ⁻¹)	Lo (nm)	V _o (cc g ⁻¹)	n	Lo (nm)	(%)
CC1	0,33	0,9	0,34	2,00	0,9	2,48
CC2	0,27	0,8	0,41	1,60	1,2	1,70
CP1	0,20	0,5	0,21	1,95	0,6	0,80
CB	0,19	0,5	0,16	2,20	0,5	0,75

En la Tabla 2 se aprecia que se obtienen diferencias importantes entre el volumen de microporos calculado a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, DR, o Dubinin-Astakhov, DA, para aquellas muestras donde el valor de n se aleja de 2, que son las muestras CC2 y CB. En el caso de la muestra CC2, el valor de n ajustado por el método iterativo de la ecuación DA es menor a 2, siendo un indicio de que el tratamiento oxidativo con HNO₃ crea una porosidad heterogénea en el material, con presencia notable de supermicroporos y mesoporos. La muestra CB presenta un valor de n mayor a 2, lo cual indica que es una muestra con una estrecha distribución de poros (muestra esencialmente microporosa).

Del mismo modo que se calcularon los parámetros de la ecuación de Dubinin-Astakhov para las isotermas de CO₂, se calculó el volumen de microporos a partir de las isotermas de CH₄ a altas presiones, obteniendo valores de entre 0,98 y 1,96. La Figura 4 muestra el ajuste del valor del volumen de microporos calculado para las isotermas de metano por me-

dio de la ecuación DA a cada uno de los diferentes métodos aplicados a las isotermas a bajas presiones de N₂ y CO₂. De esta forma se presenta gráficamente que el cálculo del volumen de microporos empleando la ecuación de Dubinin-Astakhov para las isotermas de CO₂ a bajas presiones es el que más se aproxima al volumen de microporos calculado a partir de las isotermas de metano. Los otros métodos presentan desviaciones; por ejemplo, el método de Dubinin-Radushkevich se desvía con las muestras CB y CC2, para esta última la desviación es grande. Los métodos aplicados a las isotermas de N₂ se desvían en el dato de la muestra CC1 y carecen del dato de la muestra CB.

CONCLUSIONES

Se encontró la posibilidad de calcular un valor de volumen de microporos que resulte representativo en el estudio de la adsorción de metano a alta presión, a partir del ajuste de la ecuación de Dubinin-Astakhov a las isotermas de CO₂ a 273 K por medio de un método iterativo.

El método resultó válido para muestras de diferentes propiedades texturales.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Francisco Rodríguez-Reinoso y al Laboratorio de Materiales Avanzados (LMA) de la Universidad de Alicante, por la oportunidad de tomar las isothermas de nitrógeno, dióxido de carbono y metano descritas en el trabajo.

Al convenio marco entre el Laboratorio de Calorimetría del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia y el Departamento de Química de la Universidad de los Andes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cook, T. L.; Komodromos, C.; Quinn, D. F.; Ragan, S. Carbon materials for advanced technologies, 269, Burchel, T.D. Ed., New York: Elsevier Science, 1999.
2. Clarkson, C. R.; Bustin, R. M. The effect of pore texture and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modelling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel*. 1999. **78**: 1333-1344.
3. Clarkson, C. R.; Bustin, R. M. The effect of pore texture and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modelling study. 2. Adsorption rate model *Fuel*. 1999. **78**: 1345-1362.
4. Cui, X.; Bustin, R. M.; Dipple, G. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coal: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel*. 2004. **83**: 293-303.
5. Mastalerz, M.; Gluskoter, H.; Rupp, J. *International Journal of Coal Geology*, 2004. **60**: 43-55.
6. Biloé, S.; Goets, V.; Guillot, A. Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system. *Carbon*. 2002. **40**: 1295-1308.
7. Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. *Carbon*. 2002. **40**: 989-1002.
8. Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder. *Carbon*. 2002: **40**: 2817-2825.
9. Perrin, A.; Celzard, A.; Albinia, A.; Jasienko-Halat, M.; Maréché, J. F.; Furdin, G. NaOH activation of anthracites: effect of hydroxide content on pore textures and methane storage ability. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. **81**: 31-40.
10. Alcañiz-Monge, J.; De la Casa-Lillo, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Methane storage in activated carbon fibres. *Carbon*. 1997. **35** (2): 291-297.
11. Celzard, A.; Albinia, A.; Jasienko-Halat, M.; Maréché, J. F.; Furdin, G. Methane storage capacities and pore textures of active carbons

- undergoing mechanical densification. *Carbon*. 2005. **43**: 1990-1999.
12. Biloe, S.; Goetz, V.; Mauran, S. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. *Carbon*. 2001. **39**. 1653-1662.
 13. Perrin, A.; Celzard, A.; Albiniak, A.; Kaczmarczyk, J.; Maréché, J.F.; Furdin, G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*. 2004. **42**: 2855-2866.
 14. Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms. *J. Phys. Chem. B*. 2002. **106**, 9372-9379.
 15. Martín-Martínez, J. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante: Secretariado de publicaciones de la Universidad de Alicante. 1989, p. 11.
 16. Navarrete, L. F. Estudio de la influencia del lavado con ácido sulfúrico del precursor lignocelulósico “Cuesco de Palma Africana” en la preparación de carbones activados. Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002, p. 18.
 17. Rodríguez-Reinoso, F.; Martín-Martínez J. M.; Prado-Burguete C.; McEnaney, B. A Standard Adsorption Isotherm for the characterization of activated carbons. *J. Phys. Chem.* 1987. **91**: 515-516.
 18. Cazorla-Amorós, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M.A.; Linares-Solano, A. CO₂ As an Adsorptive to Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons. *Langmuir*, 1998. **14**: 4589-4596.
 19. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons. *Langmuir*. 1987. **3**: 76.
 20. Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon*. 2004. **42**: 1233-1242.