

## **SIMULACIÓN MONTE CARLO DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN UN MODELO MOLECULAR DE CARBÓN ACTIVADO Y SU COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **COMPUTER SIMULATION OF NITROGEN ADSORPTION ON A MOLECULAR MODEL OF ACTIVATED CARBON AND ITS COMPARISON WITH EXPERIMENT**

---

**Alberto G. Albesa**

Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CC 16, Suc. 4, (1900) La Plata-Argentina  
(e-mail: albesa@inifta.unlp.edu.ar)

*Recibido: 26/05/2010 - Evaluado: 17/06/2010 - Aceptado: 22/06/2010*

---

#### **RESUMEN**

Se describe un modelo de carbón nanoporoso que consiste en moléculas poliaromáticas que poseen diferentes números de anillos, de forma tal de obtener diferentes unidades básicas estructurales. La adsorción de nitrógeno y la obtención del calor isostérico de adsorción son modeladas mediante simulaciones Monte Carlo. El nitrógeno es descrito mediante el modelo de 1 centro de Lennard Jones y se utiliza una interacción tomada de a pares. Las áreas específicas de los sustratos muestran una buena correlación con los datos obtenidos experimentalmente, como así también las isotermas simuladas. Los resultados muestran que no existe un efecto significativo del tamaño de los agregados (clusters) en la capacidad de adsorción ni en los calores isostéricos, excepto para el caso de los cluster mas pequeños, donde un aumento del calor isostérico es observado con mayores cargas.

#### **ABSTRACT**

A model of nanoporous carbon consisting of polyaromatic molecules with different number of rings is described, in order to get different basic structural units. The adsorption of nitrogen and the isosteric heat in these models are studied via Monte Carlo simulations. Nitrogen is described by the 1-centre Lennard-Jones model and its a pairwise potential of interaction potential is used. Specific areas of the substrates show a good correlation with data obtained experimentally, as well as simulated isotherms. The results show no significant effect on the size of aggregates (clusters) in the adsorption capacity or the isosteric heat, except in the case of smaller clusters, where an increase in isosteric heat is observed with higher loads.

Palabras clave: carbón activado, modelado, adsorción, simulación  
Keywords: activated Carbon, modeling, adsorption, simulation

## INTRODUCCIÓN

Los carbonos porosos convencionales son los adsorbentes más utilizados para todo tipo de propósitos. Ejemplos específicos incluyen el tratamiento en la ingesta de veneno (Erb et al., 1989), separación de proteínas y aminoácidos (Chaimbault et al., 2000). Los carbonos activados también han sido considerados como un medio para almacenar hidrógeno y metano (Prauchner y Rodríguez-Reinoso, 2008; Jordá-Beneyto et al., 2008, Hu et al., 2008). Los carbonos convencionales también son usados para separar efectivamente  $N_2$  y  $O_2$  (Lee et al., 2005; Villar-Rodil et al., 2002; Burchell et al., 2005).

Los carbonos porosos en general son materiales desordenados y todavía no han podido ser caracterizados completamente mediante experimentos. Son necesarios modelos realísticos para interpretar los datos experimentales usados para caracterizar la estructura porosa como así también para poder predecir un amplio rango de propiedades (adsorción, calores de adsorción, constantes de difusión, etc.) de fases confinadas dentro de los carbonos. El modelo más comúnmente usado es el modelo de los poros tipo ranura (Pikunic et al., 2003a) en el cual el carbón es representado mediante un apilamiento infinito de laminas de grafeno, separadas entre sí una cierta distancia, característica de cada tipo de poro. La heterogeneidad del material es representada mediante un rango de anchos de poros. Sin embargo, el modelo falla cuando se trata de tener en cuenta la conectividad de los poros o la tortuosidad, o la curvatura y los segmentos defectuosos de grafenos que se muestran en los estudios de microscopía de transmisión electrónica y de rayos X. Consecuentemente falla al tratar de predecir correctamente la adsorción (Coasne et al., 2003) y es particularmente inadecuado para predecir los calores de adsorción en estos materiales.

La inhabilidad de los modelos de poros simples para capturar estos y otros fenómenos importantes ha motivado el desarrollo de los modelos moleculares de carbonos activados que incluyan la complejidad de los carbonos reales: Seaton et al. (1997) desarrollaron una variación del modelo de poro tipo ranura para intentar tener en cuenta las irregularidades superficiales; Segarra y Glandt (1994) modelaron la microestructura como una colección de discos cilíndricos de un determinado espesor; Danh et al. (1997) propusieron un modelo basado en la observación de que el incremento del número de capas de grafeno durante la pirólisis iba acompañado por el incremento del tamaño de poros; Acharya et al. (1999) presentaron un modelo para un carbón nanoporoso basado en restricciones químicas y Thomson y Gubbins (2000) usaron el método de Monte Carlo reverso para modelar la microestructura de los carbonos activados.

Una interpretación muy usada de la gran cantidad de datos experimentales es la estructura jerárquica. Las llamadas unidades básicas estructurales (UBE) son el bloque fundamental mediante el cual se construyen los carbonos activados. Las UBE consisten en algunas pocas moléculas poliaromáticas alineadas. El tamaño de las UBE se encuentra en el orden de los nanómetros. Hay una ausencia de orden del estilo del grafito y el espaciado entre las láminas es un poco mayor que el del grafito. Las UBE están ensambladas para formar regiones de orientación molecular que a su vez se ensamblan para formar las complejas estructuras del carbón activado (Bandoz et al., 2003).

Teniendo en cuenta que incluso para adsorbentes tan simples como el grafito el modelo de la superficie juega un papel importante para la adsorción de gases (Albesa et al., 2008), en el presente trabajo se describe un modelo de carbón nanoporoso que consiste en unidades de moléculas poliaromáticas con un diferente número de anillos, de manera de obtener diferentes UBE.

Una de las principales técnicas utilizadas en los estudios de adsorción son las simulaciones Monte Carlo (SMC), utilizando el conjunto Gran Canónico (Bottani, 1999) debido a que las SMC ofrecen la posibilidad de estudiar los fenómenos a nivel molecular. En este trabajo la adsorción de nitrógeno, los calores isotéricos de adsorción y la función de distribución par son estudiados mediante las SMC y los resultados son comparados con resultados experimentales.

## METODOLOGÍA

Metodología usada para simular los carbones

En el presente trabajo se utilizan para simular la superficie agregados de moléculas poliaromáticas que contienen 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono (Figura 1a). Se simuló carbones con dos densidades aparentes distintas: 0.7 g/cm<sup>3</sup> y 1.0 g/cm<sup>3</sup>. La presencia de los defectos también fue tomada en cuenta al crear cluster que poseen anillos con 5 y 7 átomos (Figuras 1b y 1c) (Harris et al., 2008).

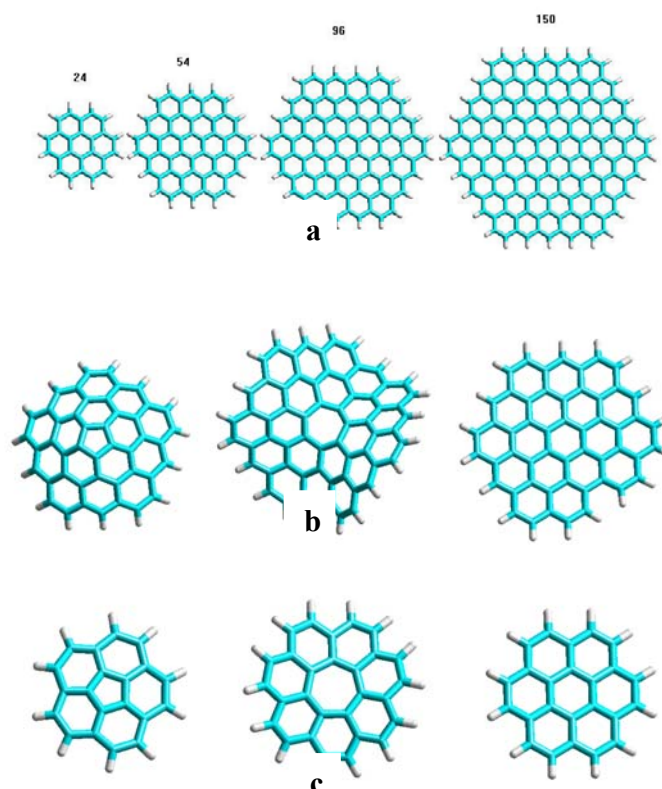


Fig. 1: Agregados poliaromáticos utilizados para simular los carbones a) Sin defectos b) Defectuosos con densidad=1.0 g/cc<sup>3</sup> c) Defectuosos con densidad=0.7 g/cc<sup>3</sup>

El algoritmo de preparación de los carbones consta de los siguientes pasos:

1. Configuración inicial:

1.1-La caja de simulación fue llenada al azar mediante un tipo de agregado, de forma paralela al eje xy hasta que la densidad deseada fue alcanzada.

1.2-Los cluster fueron movidos aleatoriamente en los 3 ejes y podían a su vez ser rotados 10° en cualquiera de los planos.

2. Cálculo de la energía del modelo

2.1-La energía de los modelos fue calculada y luego guardada utilizando el método MM+ del software Hyperchem

Estos pasos fueron repetidos 500 veces para cada tipo de cluster y para cada densidad. El resultado de estos pasos fueron 5000 configuraciones de carbones activados.

### 3. Optimización de energía

3.1-Los modelos que obtuvieron la menor energía fueron sometidos a un proceso de optimización de energía y son los modelos utilizados en el presente trabajo.

Estos modelos son llamados C-24-07, C-54-07, C-96-07, C-150-07, C-24-1, C-54-1, C-96-1 y C-150-1, en donde el primer número indica el número de átomos de carbono de cada agregado y el segundo es la densidad de los carbones simulados. Los modelos con anillos defectuosos son llamados C-D-07 y C-D-1, y contienen aproximadamente 10% y 4% de anillos no hexagonales, siendo el número de anillos de 7 átomos igual a aquellos con 5. En la figura 2 se muestra el modelo C-D-1

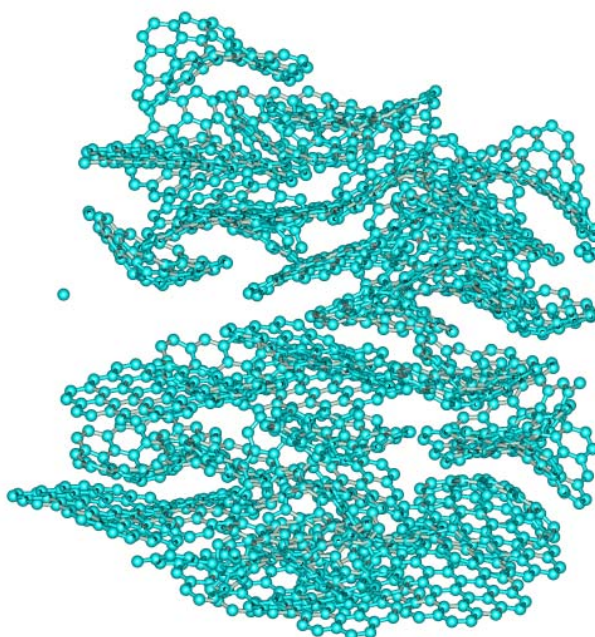


Fig. 2: Imagen del modelo C-D-1

#### Función de distribución de a pares

Las propiedades estructurales más utilizadas en el método Montecarlo inverso son el factor de estructura  $S(q)$  y la función de distribución de a pares (PDF por su sigla en inglés Pair Distribution Function),  $g(r)$  (Palmer et al., 2009), los cuales son generalmente obtenidos mediante rayos X y experimentos de dispersión de neutrones (Smith et al., 2004).

Una de las ventajas de construir modelos de carbones activados es que su microestructura puede ser conocida exactamente, y por lo tanto el cálculo de la PDF es directo

#### Isotermas de adsorción de nitrógeno

En el presente trabajo se utiliza nitrógeno y su potencial de interacción de a pares está descrita por el modelo de 1 centro de Lennard Jones. Los parámetros de LJ están listados en la Tabla 1. La energía potencial de interacción entre dos partículas de fluido es calculada usando la ecuación del potencial 12-6 de Lennard- Jones.

$$\varphi_{ff}(r) = 4\varepsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

donde r es la distancia de separación entre dos partículas.

Tabla 1: Parámetros de interacción de Lennard-Jones (Takaba et al., 2002).

	$\varepsilon_{xx}/k_B$	$\sigma_{xx} / \text{Å}$
Nitrógeno (X=f)	71.4 K	3.80
Grafito (X=s)	28 K	3.40

La energía de interacción entre una partícula de fluido y un átomo de carbono también es calculada mediante la ec (1) con  $\sigma_{ff}$  y  $\varepsilon_{ff}$  siendo reemplazados por  $\sigma_{sf}$  y  $\varepsilon_{sf}$ , respectivamente. Estos parámetros moleculares cruzados fueron calculados utilizando la regla de Lorentz–Berthelot. Esta regla es utilizada debido a su simplicidad y a que provee buenos resultados en este tipo de sistemas.

$$\varepsilon_{sf} = (\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ff})^{1/2}, \quad \sigma_{sf} = \frac{1}{2}(\sigma_{ss} + \sigma_{ff}) \quad (2)$$

Suponiendo que la aditividad de a pares se mantiene, la energía total es calculada sumando todas las interacciones de a pares entre las partículas del fluido, y entre los átomos individuales de carbón y las partículas del fluido de la siguiente manera;

$$U = \sum_{i,j>i} \varphi_{ij}(|r_i - r_j|) + \sum_{i,k} \varphi_{ik}(|r_i - r_k|) \quad (3)$$

Donde  $r_i$  y  $r_j$  son las posiciones de las partículas del fluido i y j, respectivamente,  $r_k$  la posición del átomo de carbono  $\varphi_{ij}$  es la energía de interacción de a pares entre las partículas de fluido, y  $\varphi_{ik}$  es la energía de interacción de a pares entre las partículas de fluido y los átomos de carbono.

Simulaciones Montecarlo utilizando el conjunto Gran Canónico (GCMC)

En el conjunto gran canónico ( $\mu, V, T$ ), como el número de moléculas no es una variable fija, ésta varía durante el transcurso de la simulación y se puede obtener información acerca del número promedio de partículas en el sistema como una función de las condiciones externas.

En este conjunto además de que las partículas presentes en el sistema se pueden mover y evaluar, la probabilidad de aceptar el movimiento según la regla de aceptación de la ecuación (4), también se crean y se destruyen partículas en el sistema cuyas probabilidades de aceptación están dadas por las ecuaciones (5) y (6) respectivamente;

$$P_{cre} = \min\{1, 1/(N+1)\exp[B-\Delta E/kT]\} \quad (4)$$

$$P_{des} = \min\{1, N \exp[\Delta E/kT-B]\} \quad (5)$$

$$B = \ln(fV/kBT) \quad (6)$$

donde  $P_{cre}$  es la probabilidad de aceptar la creación,  $P_{des}$  la probabilidad de aceptar la destrucción de una partícula, y  $V$  es el volumen del sistema, N el número de partículas.

Las consideraciones y parámetros tomados en cuenta en las simulaciones fueron:

- i) Caja de simulación cúbica de  $10\sigma$  de lado
- ii) Radio de corte de  $4\sigma$ ;
- iii) Número de pasos de termalización creación /destrucción /desplazamiento  $2.5 \times 10^6$ , número de pasos para el promedio estadístico  $5.0 \times 10^4$ ;
- iv) No se realizaron correcciones de largo alcance debido al radio de corte

Otra de las ventajas del método GCMC es que también se puede obtener información sobre el calor isostérico. El calor isostérico se define como la diferencia entre la entalpía molar del adsorbato en la fase vapor y la entalpía molar parcial de la fase adsorbida. La entalpía es una función de la energía interna y del producto  $pV$ . Para la fase vapor,  $pV$  se asume igual a  $RT$ , y se desprecia el volumen molecular de la fase adsorbida. Si la energía cinética no cambia durante el proceso de adsorción, el calor de adsorción puede ser expresado como una función de la energía potencial molar en la fase vapor  $E_t^g$  y en la fase adsorbida  $E_t^s$

$$-\Delta H^0 = RT - E_t^s + E_t^g \quad (7)$$

La energía potencial molar parcial es calculada aplicando la teoría de fluctuaciones y puede ser expresada como:

$$-\Delta H^0 = RT - \frac{\partial \langle E_t^s \rangle}{\partial \langle N \rangle} + \frac{\partial \langle E_t^g \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (8)$$

En las simulaciones GCMC esto es equivalente a calcular  $-\Delta H^0$  usando derivadas parciales del promedio de la energía total con respecto al número promedio de las moléculas adsorbidas.

El calor isostérico de adsorción  $Q_{st}$  puede ser calculado entonces utilizando teoría de fluctuaciones

$$Q_{st} = RT - \left\{ \frac{[\langle E_t N \rangle - \langle E_t \rangle \langle N \rangle]}{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]} \right\} \quad (9)$$

Donde  $E_t$  es la suma de dos términos; la energía potencial entre las moléculas adsorbidas y la energía entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida del sustrato. Por lo tanto la energía potencial de interacción puede ser dividida en dos contribuciones: fluido-fluido y fluido-sólido

$$Q_{st} = \left[ RT - \frac{\langle E_t^g N \rangle - \langle E_t^g \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \right] - \frac{\langle E_t^s N \rangle - \langle E_t^s \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (10)$$

## Experimental

Las isothermas de adsorción a 77 K fueron determinadas volumétricamente utilizando equipamiento Pyrex convencional. Las presiones se determinaron utilizando manómetros de capacitancia absoluta Baratron AA 122-00010AB con un error máximo de  $10^{-3}$  Torr y las temperaturas con termómetros digitales con sensores de Pt-100 (DIN). El máximo error experimental, fue del 0.3 % en el volumen adsorbido. El gas fue empleado sin ningún tratamiento previo y poseía una pureza mayor al 99% y fue provisto por Matheson Gas Products.

Las muestras fueron carbones activados CAT y SHIRASAGI que presentan estructura microporosa y FLUKA que además tiene una estructura meso porosa. Las áreas específicas fueron: 928, 693 y 903  $m^2/g$  respectivamente.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Función de distribución par

La figura 3 muestra la PDF para los diferentes modelos considerados en el trabajo. Se puede apreciar que en todos los modelos coincide la posición del primer pico. Estas PDF coinciden con otras obtenidas experimentalmente para carbones reales (Nguyen et al., 2008; Buriana et al., 1998; Kumar et al., 2005; Pikunic et al., 2003b). Estos picos pueden ser atribuidos a las distancias entre los átomos de carbono en el interior de cada cluster considerado.

A mayores distancias, la información que se puede obtener depende del tamaño de los cluster considerados. En los clusters más pequeños no es posible obtener información estructural cuando las distancias son mayores a 7 Å, distancia que coincide con el tamaño del cluster, indicando que estos modelos son altamente desordenados.

A partir de las PDF no es posible obtener información sobre la estructura inter cluster, porque como se puede observar, todos los modelos poseen diferentes estructuras y áreas superficiales, y aún así todas las PDF son muy similares. De esta forma, la información más valiosa que se puede obtener es el tamaño de los clusters que comprenden el carbón activado.

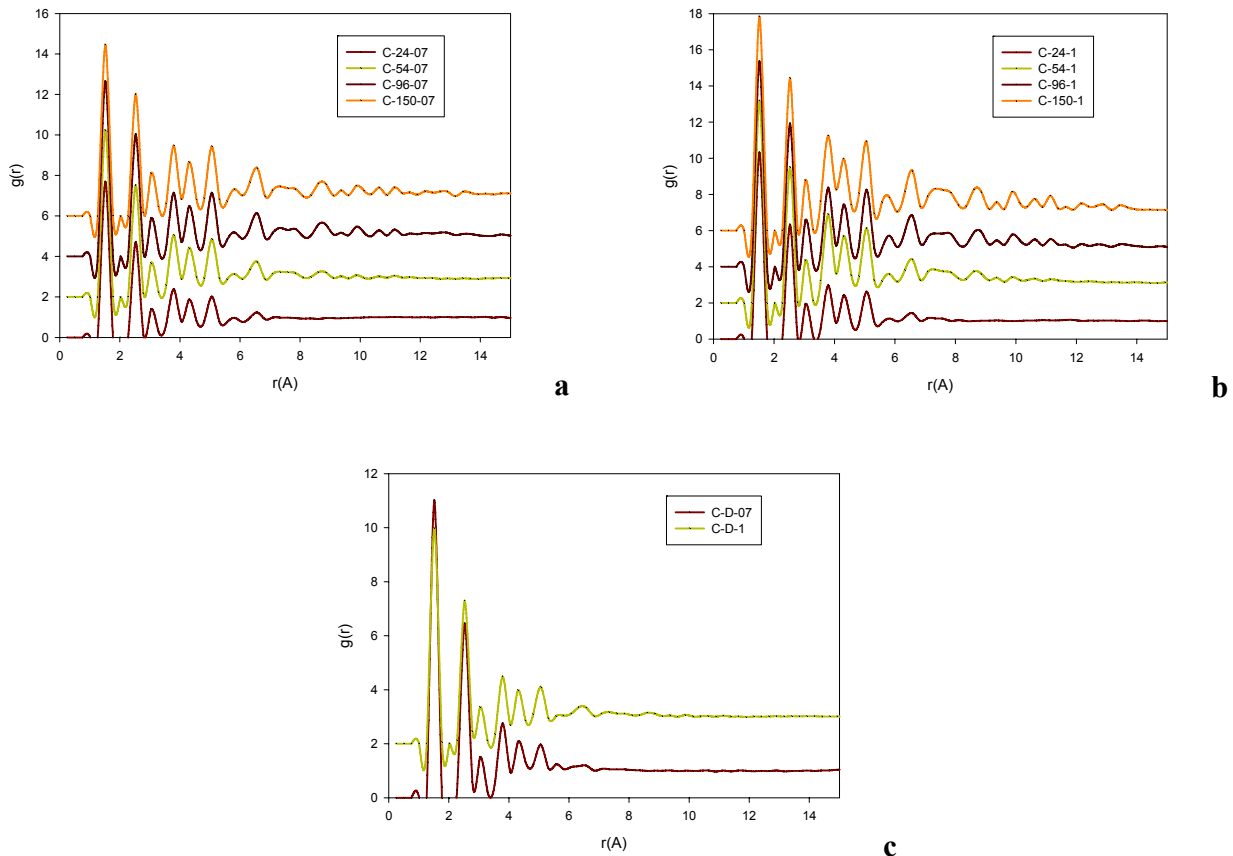


Fig. 3: PDF a) Modelos con densidad=0.7 g/cm<sup>3</sup> b) Modelos con densidad=1.0 g/cm<sup>3</sup> c) Modelos defectuosos

La figura 4 muestra una comparación entre los modelos de clusters defectuosos que tienen 24 y 54 átomos de carbono. La principal diferencia entre las PDF se encuentran en los modelos defectuosos, ya que poseen un mayor desorden estructural, ya que siendo los tamaños de los clusters similares, no se puede obtener información a distancias mayores de 6 Å.

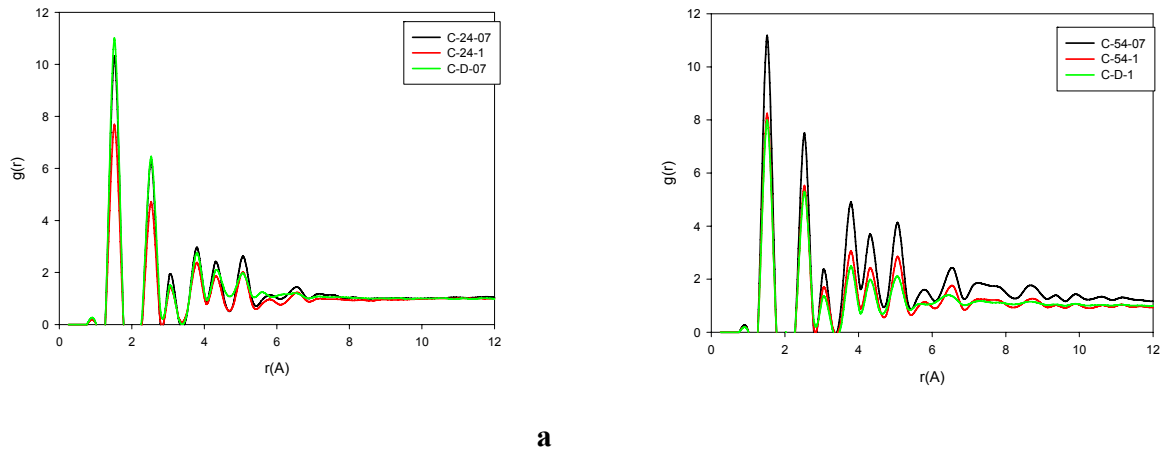


Fig. 4: Comparación entre distintos modelos

Isotermas de adsorción

En la figura 5 se muestran las isotermas de adsorción. A bajas presiones los modelos que tiene una mayor densidad poseen la mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, cuando la presión aumenta los modelos con densidad 0.7 pueden adsorber una mayor cantidad de moléculas.

La comparación con las isotermas experimentales muestra un mejor ajuste con los modelos de alta densidad. Este comportamiento puede ser explicado en términos del micro porosidad de los modelos, notando que un incremento en la densidad resulta en un incremento en la micro porosidad de los carbones. Los ajustes mejoran un poco cuando los modelos defectuosos son tenidos en cuenta, pero la tendencia observada es la misma. Sin embargo existe discrepancia a bajas presiones entre los datos experimentales y las simulaciones, lo que evidencia que estas últimas no capturan bien la región (microporosa) de centros de adsorción de alta energía. Esto se debe a que los sustratos modelados poseen una baja proporción de poros con tamaños menores de 10 Å, ya que los clusters tratan de ocupar todo el espacio de la celda de simulación. Es también por esto que los modelos con mayores densidades muestran una mejor correlación con los datos experimentales, ya que al poseer el mismo tamaño de celda y un mayor número de átomos de carbono, se ve favorecida la formación de microporosidades.

Tabla 2: Superficies específicas para los modelos simulados

Tamaño de cluster	Modelos con densidad=0.7					Modelos con densidad=1.0				
	D	24	54	96	150	D	24	54	96	150
Superficies específicas (m <sup>2</sup> /g)	1211	1083	694	781	680	746	854	981	810	773



Las superficies específicas de los sustratos fueron determinadas usando la isoterma de BET, en la región lineal de las isotermas ( $P/P_0$  entre 0.05 y 0.35). Los resultados de las superficies obtenidas mediante el análisis de las mediciones experimentales están en la Tabla 2 y muestran una buena concordancia con los resultados experimentales. Se puede observar que en los modelos de baja densidad, la mayor superficie se encuentran en los sustrato que poseen los clusters de 24 átomos y el modelo defectuoso.

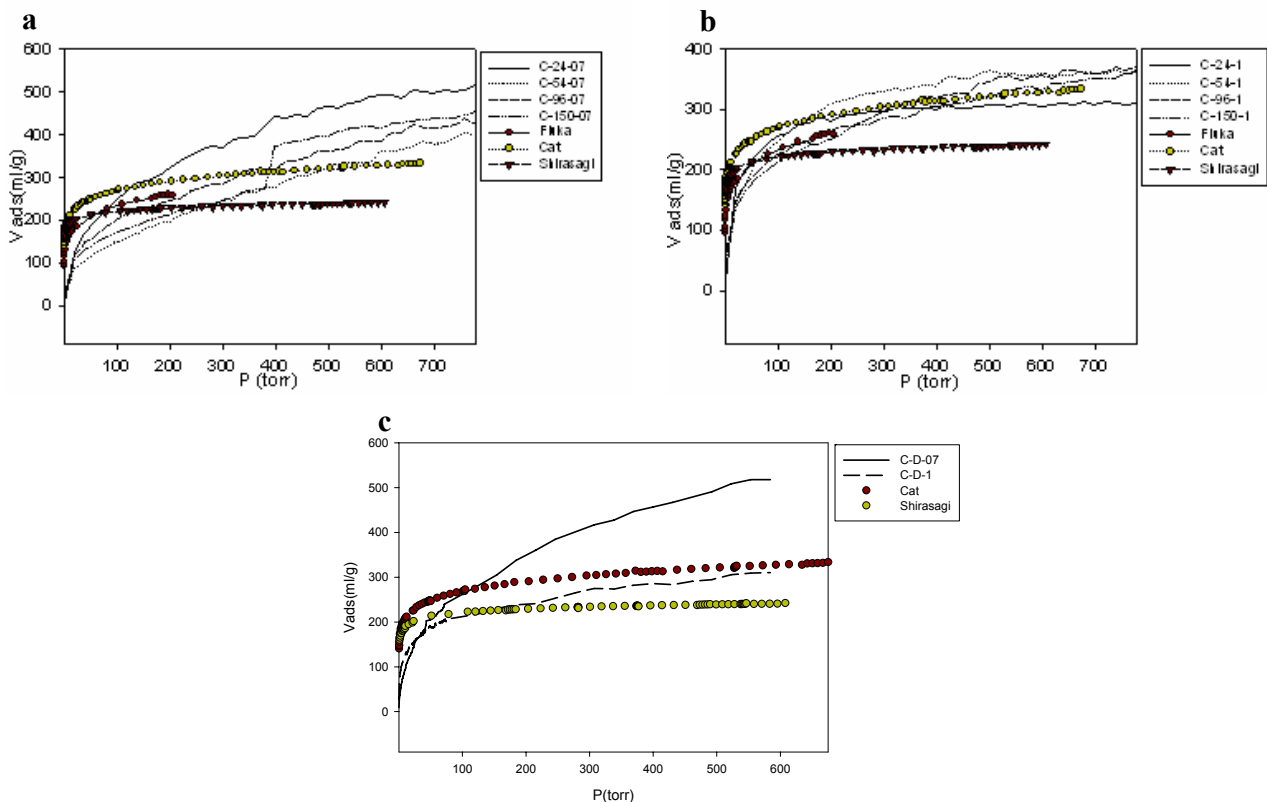


Fig. 5: Isotermas simuladas y experimentales a 77K a) Modelos con densidad=0.7 g/cm<sup>3</sup> b) Modelos con densidad=1.0 g/cm<sup>3</sup> c) Modelos defectuosos

### Calores isostéricos

La figura 6 muestra el calor isostérico de adsorción obtenido a partir de las simulaciones mediante la ecuación (10). La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido. El calor isostérico es mayor en los modelos con densidad 1.0 g/cm<sup>3</sup>. No se observan efectos importantes del tamaño de los clusters, excepto para la región de altos cubrimientos, donde, en ambas densidades, el calor isostérico es mayor para los clusters de menor tamaño. La diferencia que se encuentra entre los distintos modelos puede ser atribuida a la contribución sólido-fluido, ya que la contribución fluido-fluido es la misma en todos los modelos. Esta diferencia se debe a que los clusters de menor energía presentan un mayor número de bordes, y los bordes son sitios en donde las moléculas de nitrógeno se adsorben.

Los valores obtenidos para los calores isostéricos con estos modelos son menores que algunos valores reportados en la literatura en alrededor de 2 KJ/mol (Czerny et al., 2005). Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que este modelo no presenta sitios de altas energías de adsorción, tales como grupos carboxílicos y oxigenados.

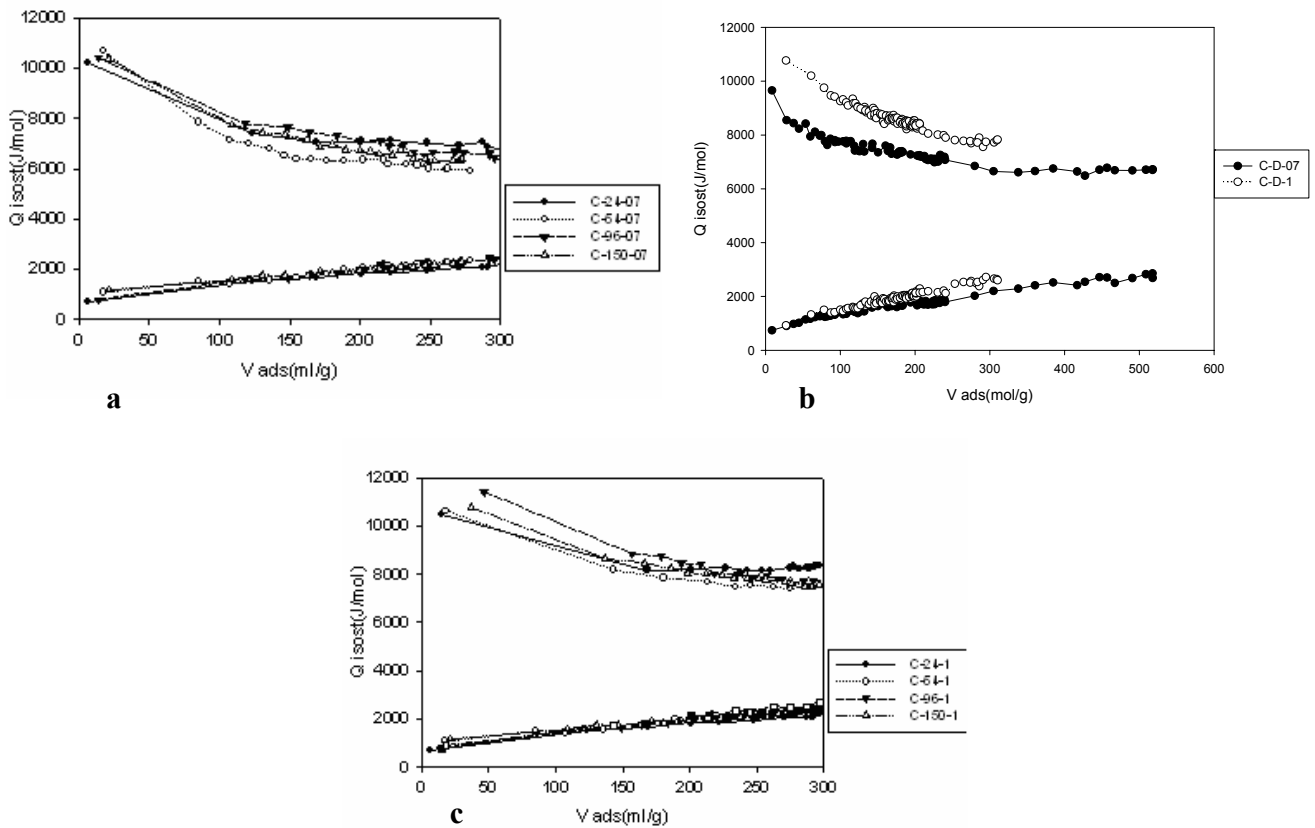


Fig. 6: Calores isostéricos a 77 K a) Modelos con densidad=0.7 g/cm<sup>3</sup> b) Modelos con densidad=1.0 g/cm<sup>3</sup> c) Modelos defectuosos. La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido

### CONCLUSIONES

En el presente trabajo se presentó un modelo molecular de carbón activado basado en arreglos de moléculas poliaromáticas que contenían 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono. También fueron considerados los efectos de la presencia de anillos defectuosos.

La principal ventaja de este modelo, a diferencia del modelo de poro tipo ranura, es que podría ser capaz de tener en cuenta la conectividad y la tortuosidad.

Este modelo presenta una separación entre las capas cercana a la separación que existe entre las distintas placas de grafito. La PDF muestra que hay un incremento en el orden a medida que aumenta que el tamaño de los clusters. Las PDF obtenidas con estos modelos muestran una buena concordancia aquellas obtenidas mediante experimentos y son bastante similares entre sí, mostrando que la PDF pueden no ser las mejores guías para reconstruir los carbones activados a partir de datos experimentales, dado que poseen diferentes capacidades de adsorción y diferentes áreas superficiales.

Las isothermas simuladas y las superficies específicas mostraron un buen comportamiento al ser comparadas con las obtenidas experimentalmente.

Se demostró que no existe un efecto importante del tamaño de los clúster en las capacidades de adsorción ni en los calores isostéricos de adsorción

## AGRADECIMIENTOS

El financiamiento de UNLP (Universidad Nacional de La Plata), CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y CONICET (Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas). Las isothermas experimentales fueron obtenidas por el Dr. H. Castañeta. Al Dr. J.L. Vicente en la discusión de los resultados.

## REFERENCIAS

Acharya, M.; Strano, M.S.; Mathews, J.P.; Billinge, S.J.L.; Petkov, V.; Subramoney, S.; Foley, H.C. (1999); *Simulation of nanoporous carbons: A chemically constrained structure*. Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties: 79(10), 1499-1518.

Albesa, A.G.; Llanos, J.L.; Vicente, J.L. (2008); *Comparative study of methane adsorption on graphite*. Langmuir: 24(8), 3836-3840.

Bandosz, T.J.; Biggs, M.J.; Gubbins, K.E.; Hattori, Y.; Iiyama, T.; Kaneko, K.; Pikunic, J.; Thomson, K. (2003); Molecular models of Porous Carbon. In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon, vol 28, New York; Dekker: 41-228.

Bottani E.J. (1999); *Computer Simulation of Ethylene Physisorption on Graphite*. Langmuir: 15(17), 5574-5577.

Burchell, T.D.; Omatete, O.O.; Gallego, N.C.; Baker, F.S. (2005); *Use of carbon fibre composite molecular sieves for air*. Adsorption Science and Technology: 23(3), 175-194.

Buriana, A.; Ratusznaa, A.; Doreb, J.C. (1998); *Radial distribution function analysis of the structure of activated carbons*. Carbon: 36(11), 1613-1621.

Chaimbault, P.; Petritis, K.; Elfakir, C.; Dreux, M. (2000); *Ion-pair chromatography on a porous graphitic carbon stationary phase for the analysis of twenty underivatized protein amino acids*. Journal of Chromatography A: 870(1-2), 245-254.

Coasne, B.; Pikunic, J.P.; Pellenq, R.-M.; Gubbins, K.E. (2003); *Comparison between adsorption in pores of a simple geometry and realistic models of porous materials*. Materials Research Society Symposium – Proceedings; 790, 53-58.

Czerny, A.M.; Bénard, P.; Chahine, R. (2005); *Adsorption of nitrogen on granular activated carbon: Experiment and modeling*. Langmuir: 21(7), 2871-2875.

Dahn, J.R.; Xing, W.; Gao, Y. (1997); *The "falling cards model" for the structure of microporous carbons*. Carbon: 35(6), 825-830

Erb, F.; Gairin, D.; Leroux, N. (1989); *Activated charcoals: Properties - experimental studies*. Journal de Toxicologie Clinique et Experimentale: 9(4), 235-248.

Harris, P.J.F.; Liu, Z.; Suenaga K. (2008); *Imaging the atomic structure of activated carbon*. J. Phys. Condens. Matter: 20, 362201-362206.

- Hu, Q.; Lu, Y.; Meisner, G.P. (2008); *Preparation of nanoporous carbon particles and their cryogenic hydrogen storage capacities*, Journal of Physical Chemistry C: 112(5), 1516-1523.
- Jordá-Beneyto, M.; Lozano-Castelló, D.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. (2008); *Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage*. Microporous and Mesoporous Materials: 112(1-3), 235-242.
- Kumar, A.; Lobo, R.F.; Wagner, N.J. (2005); *Porous amorphous carbon models from periodic Gaussian chains of amorphous polymers*. Carbon: 43(15), 3099-3111.
- Lee, S.-J., Jung, J.-H., Moon, J.-H., Jee, J.-G., Lee, C.-H. (2005); Parametric study of the three-bed pressure-vacuum swing adsorption process for high purity O<sub>2</sub> generation from ambient air. Industrial and Engineering Chemistry Research: 46(11) 3720-3728.
- Nguyen T.X.; Cohaut, N.; Bae J-S; Bhatia, S.K. (2008); *New Method for Atomistic Modeling of the Microstructure of Activated Carbons Using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation*. Langmuir: 24(15), 7912–7922.
- Palmer, J.C.; Brennan, J.K.; Hurley, M.M.; Balboa, A.; Gubbins, K.E. (2009); *Detailed structural models for activated carbons from molecular simulation*. Carbon: 47(12), 2904-2913.
- Pikunic, J.; Clinard, C.; Cohaut, N.; Gubbins, K.E; Guet J-M; Pellenq, R-M; Rannou, I.; Rouzaud, J-N. (2003a); *Structural Modeling of Porous Carbons: Constrained Reverse Monte Carlo Method*. Langmuir: 19(20), 8565–8582.
- Pikunic, J.; Lastokie, C.M.; Gubbins, K.E. (2003b); In: Handbook of porous solids; Schuth, F., Sing, K., Weitkamp, J., Eds. Germany: Wiley-VCH: Weinheim. 182.
- Prauchner, M.J.; Rodríguez-Reinoso, F. (2008); *Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas*. Microporous and Mesoporous Materials: 109(1-3), 581-584.
- Seaton, N.A.; Friedman, S.P.; MacElroy, J.M.D.; Murphy, B.J. (1997); *The molecular sieving mechanism in carbon molecular sieves: A molecular dynamics and critical path analysis*. Langmuir: 13(5), 1199-1204.
- Segarra, E.I.; Glandt, E.D. (1994); *Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption*. Chemical Engineering Science: 49(17), 2953-2965.
- Smith, M.A.; Foley, H.C.; Lobo, R.F. (2004); *A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon*, Carbon: 42(10), 2041-2048.
- Takaba, H.; Matsuda, E.; Nair, B.N.; Nakao, S. (2002); *Molecular modeling of gas permeation through an amorphous microporous silica membrane*. J. Chem. Eng. Jpn.: 35, 1312-1321.
- Thomson, K.T.; Gubbins, K.E. (2000); *Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse Monte Carlo*. Langmuir: 16(13), 5761-5773.
- Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Díez Tascón, J.M. (2002); *Carbon molecular sieves for air separation from Nomex aramid fibers*. Journal of Colloid and Interface Science: 254(2), 414-416.