



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Simulaciones de Monte Carlo del almacenamiento de hidrógeno en
nanoporos de carbono**

Autor: Pablo Suaña Cuesta

Tutor/es: Iván Cabria Álvaro

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Justificación del TFG: Una economía basada en el hidrógeno	3
1.2. Objetivos	4
2. El hidrógeno como vector de energía	5
2.1. Ventajas y desventajas del hidrógeno frente a otros combustibles	5
2.1.1. Ventajas	5
2.1.2. Desventajas	6
2.2. Producción de hidrógeno	6
2.2.1. Métodos convencionales	6
2.2.2. Métodos basados en recursos renovables	8
2.3. Almacenamiento de hidrógeno	10
2.3.1. Tipos de sistemas para almacenar hidrógeno	11
2.3.2. Objetivos tecnológicos del almacenamiento “on board”	13
2.3.3. Objetivos de almacenamiento “on board” corregidos	15
2.4. Uso del hidrógeno para automoción: Motores de hidrógeno	16
2.4.1. Motores de hidrógeno de combustión interna	16
2.4.2. Motor eléctrico con celda o pila de hidrógeno	16
3. Método Monte Carlo-Metrópolis	18
3.1. Método de Monte Carlo	18
3.2. Algoritmo de Metrópolis	21
3.2.1. Energía de interacción entre las moléculas y los átomos del sistema	22
3.3. Implementación del método Monte Carlo-Metrópolis	24
4. Descripción del sistema: Moléculas de hidrógeno dentro de nanoporos de carbono	28
4.1. Estimación de los resultados a obtener basados en la aproximación del gas ideal	30
4.1.1. Anchura de poro constante y diferentes temperaturas y presiones	30
4.1.2. Presión y temperatura constantes y anchura variable	31
4.2. Estimación de la posición de las moléculas de hidrógeno en el poro	33
4.2.1. Posiciones de las moléculas de hidrógeno en función de la anchura del poro	34
5. Resultados obtenidos y conclusiones	38
5.1. Capacidades gravimétricas en función de la presión y la temperatura, para un tamaño fijo del poro	38
5.1.1. Capacidades gravimétricas de un poro de 12Å	38
5.2. Capacidades gravimétricas en función de la anchura del poro	41
5.3. Distribución de las moléculas de hidrógeno dentro del poro	43

5.4. Capacidad gravimétrica y distribución de las moléculas de H_2 en un poro de 7.16Å para distintas presiones y temperaturas	46
6. Desarrollo futuro de este TFG	49
7. Bibliografía.	50

Resumen

Este Trabajo de Fin de Grado consistió en escribir un código en C de simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos de carbono, en hacer simulaciones del almacenamiento con dicho código y en analizar los resultados de las simulaciones.

Este Trabajo se centró en buscar una posible solución al problema del almacenamiento de hidrógeno por fisisorción, a la vez que se hizo un breve repaso de las tecnologías disponibles en la actualidad para su producción y uso. Pese a que a priori el almacenamiento de hidrógeno pueda parecer un problema más apto para ingenieros que para físicos, al empezar a profundizar en el tema, se encuentra rápidamente mucha más física detrás de la que pudiera parecer, ya que es necesario estudiar la interacción tanto entre moléculas de hidrógeno como con los carbonos de las paredes del poro que las contiene. Estas interacciones vienen dadas por potenciales, como el de Lennard-Jones. Del mismo modo, se hacen necesarios conocimientos en el área de física estadística para ser capaces de modelizar el sistema bajo estudio como un conjunto canónico o macrocanónico, según qué condiciones impongamos, y que nos determinarán las funciones de partición que serán imprescindibles para el estudio de las capacidades gravimétricas de nuestro material.

Los nanoporos de carbono se simularon como dos láminas de grafeno plano-paralelas situadas a una distancia o anchura la una de la otra. Se conoce como 'slitpores' a este tipo de poros. Las interacciones entre las moléculas de hidrógeno y entre las moléculas de hidrógeno y los átomos de carbono de los slitpores se simularon mediante potenciales de Lennard-Jones. Se simuló el conjunto macrocanónico (potencial químico, temperatura y volumen constantes) mediante el método de Monte Carlo-Metrópolis. En las simulaciones se calcularon las capacidades gravimétricas de almacenamiento de hidrógeno de los slitpores y se analizó y explicó el origen físico de su dependencia de la temperatura, la presión y la anchura de los slitpores.

Abstract

This Final Degree Project consisted on implementing a code in C language for Monte Carlo-Metropolis simulations of the hydrogen storage on nanoporous carbons, on running the simulations with the code and on analyzing the results of the simulations.

This Project searched a possible solution of the physisorption hydrogen storage problem, while at the same time, a brief summary was made of the present-day technologies for the hydrogen production and use. A priori, the hydrogen storage seems to be a problem more fit for engineers than for physicists, when we go deeper into this subject, we found quickly that there is much more Physics behind it that it seemed at the beginning, because it is necessary to study the interaction between hydrogen molecules and also with the carbon atoms of the surfaces of the pore that contains the hydrogen molecules. These interactions are represented by Lennard-Jones potentials. It is also necessary to have concepts of Statistical Physics in order to modelize the system as a canonical or a grand canonical ensemble, depending on the conditions imposed. This will determine the partition functions that must be used to study the gravimetric storage capacities of the material.

The carbon nanopores were simulated as two planar-parallel graphene layers placed at a certain distance from each other. This type of pores are known as 'slitpore'. The interactions between the hydrogen molecules and between the hydrogen molecules and the carbon atoms of the 'slitpore' were simulated by means of Lennard-Jones potentials. The grand canonical ensemble (constant chemical potential, temperature and volume) was simulated by means of the Monte Carlo-Metropolis method. The gravimetric hydrogen storage capacities of the slitpores were calculated in the simulations and the physical origin of its dependence on the temperature, pressure and size of the slitpores was analyzed and explained.

Capítulo 1

Introducción

Para poner en situación al lector, se repasarán en este primer capítulo las motivaciones que han conducido a la realización de este trabajo. Del mismo modo se expondrán los objetivos de dicho trabajo, así como, de forma muy somera, los planteamientos que se han usado para la consecución de dichos objetivos.

1.1. Justificación del TFG: Una economía basada en el hidrógeno

El enorme desarrollo de las sociedades modernas durante los últimos dos siglos ha traído consigo el problema de cómo satisfacer la demanda de energía necesaria para continuar con dicho desarrollo y para mantener el ya conseguido.

El consumo mundial de energía por persona y día está entre 50-70 KWh. Teniendo en cuenta que la energía que necesita un ser humano al día para alimentarse son unas 2500 Kcal o lo que es lo mismo, 2.91 KWh, la energía que necesitamos para mantener nuestro modo de vida es mucho mayor que la que necesitamos para alimentarse. El 60 % de la energía consumida a nivel mundial está dedicada a la producción de energía eléctrica por los distintos medios existentes, como centrales nucleares, centrales hidroeléctricas, centrales térmicas, parques eólicos, etc. y que será usada para los más diversos fines. El 40 % restante es consumida por el transporte, el cual usa en su mayoría fuentes de energía no renovables, sobre todo derivados del petróleo, como el gasoil, la gasolina o el queroseno. El problema es que para la obtención de electricidad el uso de fuentes de energía renovables es muy bajo frente al uso de los medios convencionales, que son mucho más eficientes pero a la vez más contaminantes y no sostenibles, por no mencionar la total dependencia de los combustibles fósiles de los medios de transporte.

Un modelo de generación de energía alternativo al modelo actual, sería el conocido como “economía basada en el hidrógeno”. Este modelo busca usar el hidrógeno como piedra angular de la obtención y almacenamiento de energía. La idoneidad del hidrógeno como base de este modelo energético es que se trata de un gas que no contamina, no es tóxico y que al quemarse produce agua, además de sus propiedades energéticas de las que se hablará más adelante.

Una economía basada en el hidrógeno planea solventar el problema de la generación de electricidad usando la fusión nuclear de núcleos de hidrógeno (todavía en desarrollo) al mismo tiempo que pretende que los medios de transporte se basen en celdas de hidrógeno, sustituyendo a las actuales baterías eléctricas y combustibles fósiles. Este trabajo de fin de grado se va a centrar en el almacenamiento de hidrógeno para automoción o almacenamiento “on board”.

La celda de hidrógeno es el método usado para extraer la energía almacenada en las moléculas de hidrógeno; por lo tanto el hidrógeno no es energía en sí mismo, sino que es un vector de energía, al igual que la electricidad no es energía, sino que sirve para transportar energía. La principal ventaja del hidrógeno con respecto a la electricidad es que es más fácil de almacenar. Para construir dichas celdas y que sean económicas y competitivas, capaces de satisfacer la demanda de energía del sector del transporte, es necesario la búsqueda de materiales aptos para la acumulación de suficiente hidrógeno. En este trabajo testaremos un material para ver si es adecuado y cumple con las expectativas.

La gran revolución tanto a nivel científico-tecnológico como a nivel medioambiental que supondría el desarrollo de un material que almacene suficiente hidrógeno como para competir con los combustibles fósiles en autonomía y precio, sumado a mi interés por la simulación informática y la programación, han hecho que me decida por este tema para la realización del TFG.

1.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo será estudiar cómo cambia la capacidad gravimétrica de un poro de carbono frente a la variación de la presión, la temperatura y el tamaño del poro.

Para satisfacer este objetivo general se deben conseguir los siguientes objetivos específicos:

1. Elaborar un programa informático en el que se implemente el algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis.
2. Simular el comportamiento de las moléculas de H_2 dentro de un poro o “slitpore” de carbono plano-paralelo.
3. Aplicar las condiciones de contorno periódicas para simular el comportamiento de las moléculas de H_2 en un poro que se repite periódicamente en el plano XY del poro.
4. Representación gráfica de los resultados obtenidos, así como del proceso que ha llevado hasta el resultado final, mediante el software “XMakemol”.
5. Obtener datos de interés relacionados con el modo en que se almacenan las moléculas de hidrógeno, como por ejemplo la distancia media a primeros vecinos y la distribución de las moléculas dentro del poro.

Capítulo 2

El hidrógeno como vector de energía

Los tres aspectos fundamentales de la economía basada en el hidrógeno son: la producción, el almacenamiento y el uso del hidrógeno para la automoción o transporte. Este trabajo se centrará en el almacenamiento pero se explicará brevemente cada uno de los aspectos involucrados en dicha economía en lo que sigue. También se hablará brevemente de las ventajas del hidrógeno frente a otros combustibles así como sus puntos débiles y problemas que plantea a la hora de usarlo a gran escala.

2.1. Ventajas y desventajas del hidrógeno frente a otros combustibles

2.1.1. Ventajas

1. El valor calorífico y el contenido de energía por unidad de masa del hidrógeno es mayor que el de cualquier otro combustible. Esto se debe a su baja densidad. Contiene 120 MJ/Kg mientras que la gasolina contiene 51 MJ/Kg.
2. Al combinarse con el oxígeno puede producir electricidad mediante un proceso electroquímico que sobrepasa la eficiencia del ciclo de Carnot por tratarse de un proceso químico y no termodinámico como el que usan los motores de combustión. Este proceso sucedería en la celda o pila de hidrógeno y la electricidad producida alimentaría un motor eléctrico. El único residuo de este proceso es H_2O .
3. Se puede usar en motores de combustión interna muy parecidos a los motores convencionales, siendo menos contaminantes que los hidrocarburos.
4. Es un vector de energía respetuoso con el medio ambiente, que trae consigo la reducción de la contaminación. Al contrario que los combustibles fósiles, a los que pretende sustituir, que al quemarse emiten compuestos de azufre, hidrocarburos y CO_2 , el hidrógeno sólo emite agua cuando se combina con el oxígeno en la celda de hidrógeno. Contiene 0.16 MJ/L frente a los 35 MJ/L que contiene la gasolina.
5. Los márgenes de explosión para el hidrógeno en aire son mayores (más seguros) que los del metano y similares a los de la gasolina, esto se debe en parte a su baja densidad y a la gran facilidad que tiene para difundirse.

2.1.2. Desventajas

1. El hidrógeno tiene una energía muy baja por unidad de volumen ya sea como gas o como líquido, debido precisamente a su baja densidad.
2. Para licuar el hidrógeno se necesita gastar mucha energía.
3. Todavía no existen materiales que absorban suficiente hidrógeno para su implantación comercial en el campo de la automoción.
4. El transporte de hidrógeno por gaseoducto es menos eficiente que para otros gases, ya que presenta mayores pérdidas por el tamaño sumamente pequeño de la molécula de hidrógeno.

2.2. Producción de hidrógeno

Anualmente se estima que se producen 35 millones de metros cúbicos de H_2 , que es usado principalmente por la industria química para la producción de amoníaco y metanol y para el refinado del petróleo. La mayor parte de esta producción a nivel industrial se obtiene mediante la transformación de gas natural en hidrógeno, pero no es la única forma de obtener hidrógeno de la que se dispone actualmente.

2.2.1. Métodos convencionales

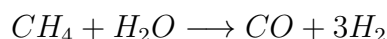
Entre estos métodos destacan la reforma de gas natural en hidrógeno atmosférico, para lo cual es necesario disponer de gas natural, que es una fuente no renovable, y aplicar la electrólisis, que utiliza energía eléctrica procedente de diversas fuentes de energía.

1. Reformado de hidrocarburos y metanol.

Éste es el método que se utiliza actualmente para la producción industrial de hidrógeno por ser la tecnología más económica.

Por lo general se usa gas natural, ya que está compuesto mayoritariamente por metano (CH_4), lo cual es muy beneficioso por tener una relación entre el número de átomos de carbono e hidrógeno bastante elevada, cuatro átomos de hidrógeno por uno de carbono. Pero el gas natural contiene impurezas de azufre que son necesarias filtrar antes de hacerlo pasar por el reformador, del que obtendremos el gas hidrógeno. Del mismo modo, como se verá en lo siguiente, los productos de este método de obtención del hidrógeno no sólo son hidrógeno, por lo que se necesita filtrar también los subproductos a la salida.

La reacción química que se produce en el reformador para la obtención de H_2 es la siguiente:



Esta reacción debe darse en presencia de un catalizador de níquel a 1200 K de temperatura y 30 bares de presión, ya que es una reacción endotérmica que necesita energía del exterior para producirse.

El CO resultante de la reacción se le hace pasar por otro reformador en el que ocurre la siguiente reacción:



Como se dijo anteriormente, de esta reacción no sólo se obtiene hidrógeno, sino que también obtenemos CO_2 , por lo que se hace necesario purificar los productos de esta reacción para obtener sólo el hidrógeno, que es el producto de interés.

Si se tienen otros hidrocarburos gaseosos mezclados con el metano en el gas natural (etano, propano, butano, etc), se separan y se hacen pasar por una etapa previa de pre-reformado, en el que se convierten en una mezcla de CO y H_2 que ya puede ser sumada al metano. De esta forma se garantiza que lo que entra al reformador siempre sea metano, CO y H_2 , lo que minimiza los residuos de carbono que se obtienen al final.

Debido a su bajo impacto sobre el medio ambiente, ésta es una de las tecnologías consideradas por los fabricantes de automóviles para obtener hidrógeno para suministrar a la celda de hidrógeno que movería el vehículo.

2. Electrólisis del agua.

La electrólisis es el proceso químico por el cual se puede separar una sustancia polar en sus componentes usando la electricidad. Para ello se aplica una corriente continua a dos electrodos sumergidos en la disolución (agua destilada en nuestro caso), el electrodo positivo será el ánodo y el electrodo negativo será el cátodo. Esto provoca que los aniones se desplacen hacia el ánodo y los cationes se desplacen hacia el cátodo, quedando así separados. A la electrólisis del agua también se la conoce como hidrólisis.

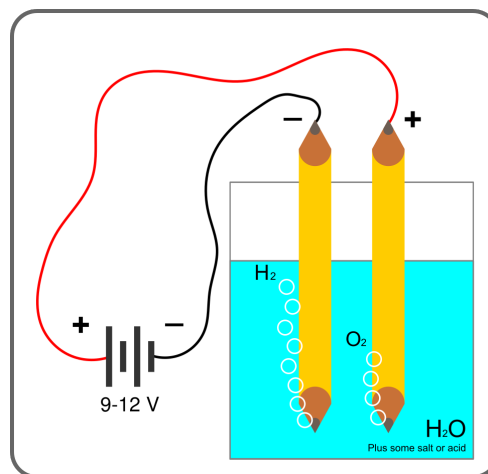


Figura 2.1: Montaje usado para realizar la electrólisis del agua.

La energía necesaria para separar los iones que forman el compuesto es aportada por la fuente de alimentación y es del orden de $1,8 \times 10^7 J$ por cada metro cúbico de hidrógeno producido, lo que lo hace el doble de caro que el método consistente en la reforma de gas natural. El que sea más caro hace que sólo se use para aplicaciones que no requieren gran cantidad de hidrógeno, ya que es un método sencillo y para el que no hace falta tener grandes instalaciones. Por otra parte, el problema del precio de la energía eléctrica desaparecería si se llegase a conseguir la fusión nuclear, otro de los pilares de la economía basada en el hidrógeno, que permitiría obtener energía de forma mucho más barata y ecológica que las actuales.

Una forma de reducir los costes de la electrólisis es hacerla en fase vapor. Como se ve en la siguiente gráfica, la energía eléctrica que debemos aplicar es menor conforme la temperatura aumenta:

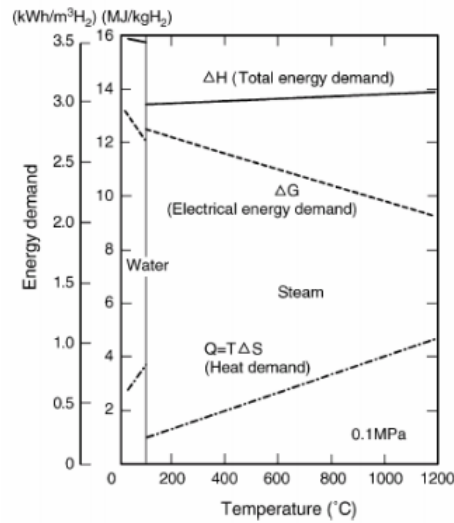


Figura 2.2: Esquema de la energía necesaria para realizar la electrólisis de agua líquida y vapor.

Esto se explica porque la energía necesaria para la disociación (ΔH) es igual a la suma de la energía libre de Gibbs (ΔG) más una cierta energía calorífica, que viene dada por ($T\Delta S$). Como vemos, (ΔG) disminuye con la temperatura, con lo que a mayor temperatura menor energía eléctrica debemos aplicar a la disolución. Pese a que necesitamos aumentar la temperatura mediante fuentes externas, éste es un proceso más barato que generar una mayor diferencia de potencial entre los electrodos. Por lo tanto usando la electrólisis del agua se reducen los costes de la hidrólisis.

Al comienzo de la gráfica, justo en el punto en que el agua pasa de estado líquido a estado gaseoso se puede observar una discontinuidad en la energía necesaria para completar la electrólisis (ΔH). Esto se debe a que gran parte de la energía aportada iba destinada al cambio de fase entre los reactivos (agua líquida) y los productos (H_2 y O_2 gaseosos). Si ya tenemos desde un principio los reactivos en la misma fase que los productos, se puede ahorrar esa energía de cambio de fase.

También existen electro-catalizadores que reducen la cantidad de energía eléctrica necesaria para realizar la hidrólisis, lo que también reduce los costes.

2.2.2. Métodos basados en recursos renovables

Entre los métodos que se basan en recursos renovables para la producción de hidrógeno destacaremos dos, la producción de hidrógeno a partir de biomasa y la producción de hidrógeno mediante sistemas biológicos, por considerarlos los métodos que mayor proyección de futuro tienen y los más interesantes de explicar.

1. Biomasa celulósica

Para obtener H_2 a partir de la biomasa celulósica, uno de los métodos más utilizados consiste en la gasificación de la biomasa. La gasificación de la biomasa es un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en una atmósfera pobre en oxígeno y que tiene como objetivo transformar el sólido inicial (biomasa) en un conjunto de gases que nos servirán para obtener hidrógeno a partir de ellos, como pueden ser H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Los distintos gases obtenidos distintos del hidrógeno se hacen pasar por un reformador de los que se usaban en el método de reformado del metano. Aparte de los gases también se obtiene alquitrán y cenizas, que no son aprovechables para obtener hidrógeno a partir de ellos. La gasificación de la biomasa genera residuos (cenizas). La cantidad de residuos generada se puede disminuir mediante el uso de catalizadores de forma que interfieran lo menos posible en la producción de hidrógeno.

2. Biofotólisis del agua

Este método consiste en la producción de hidrógeno a partir de microorganismos fotosintéticos. Estos microorganismos son capaces de separar el agua en sus componentes, generando H_2 y O_2 . Esta técnica tiene una eficiencia de conversión muy baja por el momento, pero se espera que nuevas investigaciones en el campo de la biotecnología sean capaces de aumentar esta eficiencia y hacer competitiva esta técnica, ya que la producción de hidrógeno a partir de microorganismos vivos es uno de los retos más importantes de la biotecnología en relación con los problemas ambientales.

Por ahora, existen diferentes microorganismos que generan hidrógeno cuando están sometidos a unas ciertas condiciones. Por ejemplo, el alga verde *Scenedesmus* produce H_2 tanto al ser iluminada por luz visible como en ausencia de luz cuando está sometida a condiciones anaerobias (vía fermentativa).



Figura 2.3: Alga verde *Scenedesmus*.

Esta característica puede usarse para mantener la producción de hidrógeno estable a lo largo del día y de la noche. Dentro del filo de las cianobacterias también existen varias candidatas a ser usadas como productoras de hidrógeno mediante la fermentación en condiciones anaeróbicas y ausencia de luz. Dentro de este filo, destaca la especie *Spirulina* como la que presenta una actividad más elevada.



Figura 2.4: Cianobacteria de la especie *Spirulina*.

Como conclusión, cabe decir que el método de producción elegido depende principalmente del precio del proceso, así como de la cantidad de hidrógeno que se quiera obtener. Actualmente el más usado es el de reforma del metano, pero poco a poco se están incorporando nuevas técnicas basadas en recursos renovables que supondrían dejar de depender totalmente de fuentes de energía no renovables.

2.3. Almacenamiento de hidrógeno

Una vez obtenido hidrógeno con alguno de los métodos descritos en el apartado anterior (u algún otro), es necesario almacenarlo en algún lugar para poder transportarlo y hacer uso de él cuando haya una demanda de energía. El hidrógeno puede almacenarse de forma relativamente fácil al contrario que la electricidad, cuyo almacenamiento en baterías supone grandes pérdidas energéticas por lo que se suele optar por generar electricidad dependiendo de la demanda que se tenga en cada momento y en muchos casos siguiendo estimaciones que pueden ser más o menos cercanas a la realidad. Ésta es una gran ventaja en favor del hidrógeno frente a la electricidad, ya que el hidrógeno es relativamente fácil de almacenar, por lo que se puede producir todo el que se pueda sin importar de si en ese momento concreto existe demanda energética. En el caso de las energías renovables es aún peor, ya que con las energías renovables o “in situ” no se puede elegir cuánta electricidad se genera en cada momento ya que dependen de las condiciones climáticas.

Para el caso de aplicaciones estáticas, el almacenamiento de hidrógeno no es un gran problema, ya que se pueden instalar depósitos tan grandes como se desee o incluso producir el hidrógeno necesario in situ, ya que a priori no debe moverse una vez instalado. El problema aparece cuando se desea utilizar el hidrógeno como combustible en aplicaciones en movimiento, como por ejemplo un vehículo. En este caso, por lo general no será posible instalar un depósito de hidrógeno tan grande como se desee y no es viable producir el hidrógeno en el propio coche.

2.3.1. Tipos de sistemas para almacenar hidrógeno

Atendiendo a la movilidad del sistema de almacenamiento, podemos dividir los tipos de almacenamiento en dos categorías:

1. Sistemas de almacenamientos fijos o “in situ”, especialmente diseñados para colocarlos en edificios y producir calor y electricidad.
2. Sistemas móviles (en inglés “on board”) que están pensados para poder transportarse, por ejemplo para almacenar el hidrógeno necesario para mover un vehículo.

El objetivo de este trabajo sería aplicable a ambos, pero especialmente se pretende aplicar a los móviles ya que son los que más restricciones y requisitos tienen que cumplir y son los que se pueden usar en el sector de la automoción. Dentro de la categoría de almacenamiento “on board” de hidrógeno existen tres métodos:

1. Almacenarlo como hidrógeno comprimido a alta presión.
2. Almacenarlo como hidrógeno líquido a bajas temperaturas.
3. Almacenarlo en un material sólido.

En este trabajo se trabajará con el último método, el de almacenar las moléculas de hidrógeno en un material sólido; el almacenamiento de hidrógeno en un material sólido puede producirse de tres formas diferentes, que son las siguientes:

1. Fisisorción del hidrógeno.

En esta modalidad, el hidrógeno siempre mantiene su identidad y naturaleza química. Este método consiste en el almacenamiento de las moléculas de hidrógeno en materiales porosos.

El funcionamiento es similar al del almacenamiento de hidrógeno comprimido a alta presión, pero habiendo un material poroso en el tanque, lo que por una parte añade masa al sistema de almacenamiento, pero por otra parte la cantidad de hidrógeno almacenada es mayor que para el almacenamiento a altas presiones en las mismas condiciones de presión y volumen. Esta capacidad de almacenamiento extra puede explicarse por la interacción microscópica entre las moléculas de hidrógeno y las superficies del material poroso. El objetivo de este trabajo será precisamente simular esta interacción en el caso de un material poroso hecho de átomos de carbono y ver como cambia con la presión, la temperatura y la anchura de la celda.

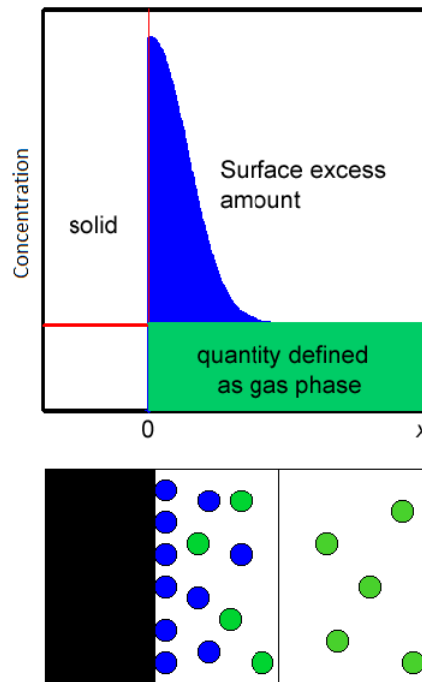


Figura 2.5: Esquema de las dos fases almacenadas en un poro: hidrógeno sólo comprimido e hidrógeno fisisorbido.

Como se puede ver en la imagen este método combina el almacenamiento por presión con un extra de almacenamiento que le aporta la unión de los átomos de hidrógeno a las paredes del poro. La región azul de la gráfica de concentración es el extra de almacenamiento proporcionado por los poros, mientras que la región verde es el hidrógeno almacenado por presión. En la gráfica de abajo se ve que a partir de una distancia a la pared, las moléculas comienzan a ser fisisorbidas por la pared (moléculas azules) aunque también hay moléculas en esa región simplemente almacenadas a presión (verdes) con lo que podemos hablar de una fase fisisorbida, formada por las moléculas de hidrógeno fisisorbidas por la pared, y una fase comprimida, formada por las moléculas de hidrógeno almacenadas únicamente por presión. Por tanto cuanto mayor sea la superficie de carbono en contacto con el gas, es decir, mayor porosidad, mayor será la cantidad de hidrógeno almacenada.

2. Mediante quimisorción del hidrógeno.

En esta técnica, el hidrógeno es adsorbido por el material del que está compuesto el sistema de almacenamiento, pero en este caso el hidrógeno sufre una transformación al ser adsorbido por el sustrato, dando lugar a una especie química distinta a los dos reactivos originales.

3. Almacenamiento en hidruros.

Este método se puede considerar como un tipo de quimisorción, y consiste en utilizar ciertos materiales o aleaciones metálicas que son capaces de formar enlaces covalentes reversibles cuando reaccionan con el hidrógeno a muy alta presión, dando lugar a los llamados hidruros metálicos. Para recuperar el hidrógeno almacenado en el hidruro, basta con disminuir la presión y calentarlo. El inconveniente de este método es detectar los materiales metálicos que se combinan reversiblemente con el hidrógeno, el precio de los mismos, la velocidad de liberación del hidrógeno y las altas temperaturas necesarias para recuperar el hidrógeno (más altas que la temperatura ambiente).

Diferencias entre la fisorción y quimisorción

En la siguiente imagen se puede ver gráficamente la diferencia que existe entre la quimisorción y la fisorción.

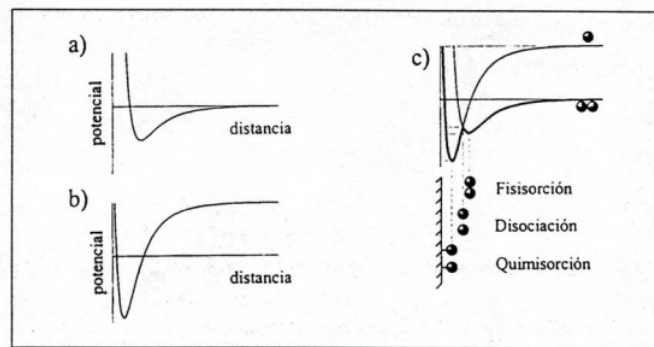


Figura 2.6: Procesos de fisorción(a) y quimisorción(b).

Como vemos, la quimisorción suele producirse cuando tenemos átomos de hidrógeno individuales, ya que son más reactivos (potencial atractivo de interacción es mayor que en el caso de tener moléculas de H_2) y de esta forma pueden reaccionar con las moléculas que forman el sustrato para así dar una especie química nueva. Por otra parte, si lo que tenemos son moléculas de H_2 , que son poco reactivas, lo que tendremos es que las moléculas o átomos del sustrato y las de H_2 interactúan entre ellas eléctricamente hasta alcanzar el equilibrio.

2.3.2. Objetivos tecnológicos del almacenamiento “on board”

Como ya se ha dicho, en este trabajo se va a estudiar un material poroso en el que almacenaremos hidrógeno mediante fisorción.

Pero antes de estudiar si el material elegido es el adecuado, necesitamos ver qué requisitos debe cumplir este sistema de almacenamiento para decidir tras el test realizado si el material y la geometría elegidos, son una buena elección para construir un sistema de almacenamiento de hidrógeno. Como lo que queremos es conseguir vehículos capaces de funcionar con hidrógeno, se debe encontrar la forma de almacenar la suficiente cantidad de este gas como para que sus prestaciones y autonomía sean al menos iguales que las de un coche de gasolina actual. Por tanto, en primer lugar se estudiarán cuales son los requisitos de almacenamiento que debe cumplir un vehículo que funciona con hidrógeno que se hallarán comparando la celda de hidrógeno con

el motor de combustión de Otto (gasolina).

Para poner en perspectiva los resultados que se obtendrán, se tomarán como referencia los objetivos que el departamento de energía de los EEUU (el DOE) propuso que deberían cumplir los coches de hidrógeno en el año 2017 para que éste tuviera prestaciones similares a un coche de gasolina. Para establecer los valores numéricos para cumplir estos objetivos, los especialistas se basaron en un coche promedio de referencia. Todos los objetivos se expresan en masa de hidrógeno almacenada, ya que el volumen de hidrógeno varía mucho dependiendo de la presión a la que se almacene, motivo por el cual es más práctico hablar en términos de masa de hidrógeno.

El valor que se pretende alcanzar en el 2017 para la capacidad gravimétrica es $g_c=0.066 \text{ kg}_{H_2}/\text{kg}_{\text{depósito}}$. Para la capacidad volumétrica se quiere alcanzar el valor de $g_v=0.064 \text{ kg}_{H_2}/L_{\text{depósito}}$, donde “depósito” se refiere al recipiente donde está almacenado el hidrógeno. Los objetivos a largo plazo o definitivos que se pretenden conseguir para los coches de hidrógeno comerciales son: $g_c=0.075 \text{ kg}_{H_2}/\text{kg}_{\text{depósito}}$ y $g_v=0.07 \text{ kg}_{H_2}/L_{\text{depósito}}$.

Para ver de dónde salen estas cifras, se necesita comparar el coche de hidrógeno y el de gasolina, así como las propiedades de ambos combustibles. El razonamiento seguido por el DOE estadounidense para obtener los objetivos numéricos para el 2017 es el siguiente:

Para hallar cuánta cantidad de hidrógeno necesitaríamos almacenar para poder tener la misma autonomía que los coches actuales de gasolina se usa la cantidad de energía por masa del H_2 , 120 MJ/kg , y la densidad energética de la gasolina, 35 MJ/L . El coche promedio que se ha tomado como referencia es un coche estadounidense, que consume más que uno europeo y es más voluminoso, pero en cualquier caso sirve para establecer los objetivos tecnológicos que se pretenden alcanzar para el año 2017.

El coche promedio consume 75 L de gasolina para recorrer 600 Km, es decir, utiliza 2625 MJ para recorrer esa distancia. Si se calcula la cantidad de hidrógeno que proporciona esa cantidad de energía se obtiene que necesitaríamos 21.88 Kg de hidrógeno para recorrer esa distancia. Si ahora tenemos en cuenta que la eficiencia de un motor basado en una pila de hidrógeno es unas 4.5 veces mayor que la del motor de gasolina, obtenemos que la cantidad de hidrógeno necesaria para recorrer 600 Km es igual a 4.86 Kg de hidrógeno. Actualmente existe un coche fabricado por Toyota que es capaz de almacenar 5 Kg de hidrógeno a 700 bares, la cantidad que se busca actualmente.

El almacenamiento gravimétrico da cuenta de los kilogramos de hidrógeno que se pueden almacenar por cada kilogramo de peso del depósito o sistema de almacenamiento. Para obtener la capacidad gravimétrica objetivo, 6% de hidrógeno en peso, hay que hacer los siguientes razonamientos y cálculos. La masa del depósito del coche referencia cargado de gasolina es 74 Kg, es decir una energía específica igual a $35,84 \frac{\text{MJ}}{\text{Kg}_{\text{deposito}}}$. Teniendo en cuenta la mayor eficiencia de la pila de hidrógeno (4.5 veces más eficiente que el motor de gasolina), se necesitará $7,96 \frac{\text{MJ}}{\text{Kg}_{\text{deposito}}}$. Si ahora hallamos cuantos kilogramos de hidrógeno tenemos que almacenar para conseguir dicha tasa de energía por cada kilogramo de depósito, obtenemos $0,066 \frac{\text{Kg}_{H_2}}{\text{Kg}_{\text{deposito}}}$, es decir, un 6,6% de hidrógeno en peso.

El almacenamiento volumétrico da cuenta de los kilogramos de hidrógeno que pueden almacenarse por cada litro de espacio del sistema de almacenamiento. El dato de que la capacidad volumétrica buscada por el DOE es igual a $0.04 \text{ Kg}_{H_2}/L_{\text{depósito}}$ viene del siguiente cálculo. El volumen del depósito de un coche promedio estadounidense son 60 litros, es decir, la energía

que transporta un coche de gasolina por litro de almacenamiento es igual a $35 \text{ MJ}/L_{\text{depósito}}$, contando con que la pila de hidrógeno es unas 4.5 veces más eficiente que el motor de gasolina, se llega a que para el hidrógeno sería suficiente con transportar $7.78 \text{ MJ}/L_{\text{depósito}}$. Si ahora usamos la cantidad de energía por kilogramo de hidrógeno, llegamos a $0.064 \text{ Kg}_{H_2}/L_{\text{depósito}}$.

Estos objetivos no están exentos de críticas, siendo las principales las dos siguientes:

1. Sobreestimación del rendimiento de la pila de hidrógeno:

Se pretende que el rendimiento del motor basado en la pila de hidrógeno sea entre 4 y 5 veces el rendimiento del motor de gasolina. El rendimiento promedio de este último de un 20 % aproximadamente, y por tanto, se pretende que el rendimiento del motor basado en la pila de hidrógeno ronde el 100 %. Este objetivo está bastante lejos del rendimiento actual, que ronda el 64 %, es decir, un rendimiento aproximadamente unas 3.2 veces mayor que el rendimiento del motor de gasolina, muy lejos del rendimiento que se pretende.

2. Elección del coche promedio cuya autonomía se desea igualar:

En referencia a este aspecto, hay que decir que los coches estadounidenses son mucho más pesados y grandes que los europeos, por lo que su consumo también es mucho mayor.

2.3.3. Objetivos de almacenamiento “on board” corregidos

Teniendo en cuenta las críticas a los objetivos propuestos por el DOE se puede hacer una estimación más realista de los objetivos anteriormente propuestos. Para empezar, se tomará un rendimiento 3.2 veces mayor que el motor de gasolina, no 5 veces como el tenido en cuenta por el DOE. Por otra parte, como coche promedio elegiremos el coche del año en Europa, en inglés European Car of the Year (EuropCar), que en este 2016 ha sido el Opel Astra. El Opel Astra se comercializa en dos modelos, uno que funciona con diésel y otro que lo hace con gasolina. Debido a que el coche elegido por el DOE funcionaba con gasolina, se tomará el Opel Astra que utiliza gasolina. El depósito del Astra tiene una capacidad de 47 litros y un consumo de 5.1 litros de gasolina cada 100 Km, es decir, tiene una autonomía de 921 Km. Para hallar el peso del depósito del Astra se hace lo siguiente: Teniendo en cuenta que la masa del depósito del coche americano, de 60L de capacidad, cargado de gasolina era 74 kg, conociendo la densidad de la gasolina ($0.68 \text{ kg}/L$) obtenemos que el peso del depósito es 33.2 kg. Si hacemos una regla de tres con la capacidad en litros del depósito y lo que pesa, se obtiene que el depósito del Astra debe pesar 26 kg aproximadamente.

Se verá en primer lugar el almacenamiento gravimétrico (kg de H_2 que se puede almacenar por Kg de depósito) que debe tener el depósito de hidrógeno para ser equivalente a este coche. El depósito del Astra cargado de gasolina tendrá una masa de 58Kg aprox. Por otra parte, 47L de gasolina tienen una energía igual a 1645 MJ. Es decir, tenemos $28 \text{ MJ}/\text{Kg}_{\text{depósito}}$, teniendo en cuenta que el motor basado en la pila de hidrógeno posee un rendimiento 3.2 veces superior al motor de gasolina, se necesitan $8.8 \text{ MJ}/\text{Kg}_{\text{depósito}}$. Pasando a kilogramos de hidrógeno, esta energía por Kg de peso del recipiente continente, es decir, la capacidad gravimétrica corregida vale $0.074 \text{ Kg}_{H_2}/\text{Kg}_{\text{depósito}}$.

Por otra parte, para la capacidad volumétrica se hallará la energía por cada litro del depósito, que es $35 \text{ MJ}/L_{\text{depósito}}$. Como la pila de hidrógeno es 3.2 veces más eficiente, se necesitarán $11 \text{ MJ}/L_{\text{depósito}}$. Pasando la energía que hace falta a kilogramos de hidrógeno obtenemos:

$0.09 \text{Kg}_{H_2}/L_{\text{depósito}}$. Es decir, los requisitos reales para poder sustituir al motor de gasolina por la pila de hidrógeno son más exigentes que los publicados por el DOE.

2.4. Uso del hidrógeno para automoción: Motores de hidrógeno

Actualmente los fabricantes de automóviles están apostando por dos tipos de motores que utilizan hidrógeno para producir la energía necesaria para mover al vehículo:

2.4.1. Motores de hidrógeno de combustión interna

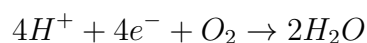
Dada la situación actual de las celdas de hidrógeno, que son caras y aún no están lo suficientemente desarrolladas, algunos fabricantes como Mazda y BMW han optado por desarrollar una solución intermedia entre el motor de combustión convencional y la celda de hidrógeno. Esta solución intermedia pasa por usar motores de combustión, muy similares a los convencionales, pero cuyo combustible sea el hidrógeno en lugar de hidrocarburos como la gasolina o el diésel. El hidrógeno es inflamable y se quema en concentraciones comprendidas entre 4% y 74% en volumen, por lo que puede funcionar como combustible sin problema. El problema de estos coches es que a pesar de que el H_2 se quema limpiamente, no cumplen los estándares de cero emisiones, ya que emiten algunos óxidos de nitrógeno (NOx), aunque apenas emiten dióxido de carbono ni hidrocarburos. Esto se debe a que se quema la película de aceite que se deposita en las paredes de los cilindros. Aunque no sea una solución definitiva en el camino hacia un transporte totalmente limpio, ni hacia la economía basada únicamente en el hidrógeno, es una tecnología interesante que puede utilizarse mientras se extienden los puntos de repostaje de hidrógeno, ya que el mismo motor es válido para la combustión de gasolina y de hidrógeno.

2.4.2. Motor eléctrico con celda o pila de hidrógeno

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico en el cual un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo. Como cualquier pila, tiene un ánodo al que llegan las moléculas de hidrógeno. En el ánodo, que suele ser de platino, se produce la siguiente reacción:



Estos electrones van hacia el cátodo a través de un circuito externo, dando lugar a una corriente que alimenta un motor eléctrico, mientras que los iones de hidrógeno pasan al cátodo a través de una membrana de intercambio protónico. Una vez llegan los e^- e iones H^+ al cátodo se unen con las moléculas de oxígeno del aire siguiendo el proceso químico:



Dando como resultado final agua, electricidad y calor. El esquema del proceso es el que se ve en la siguiente imagen:

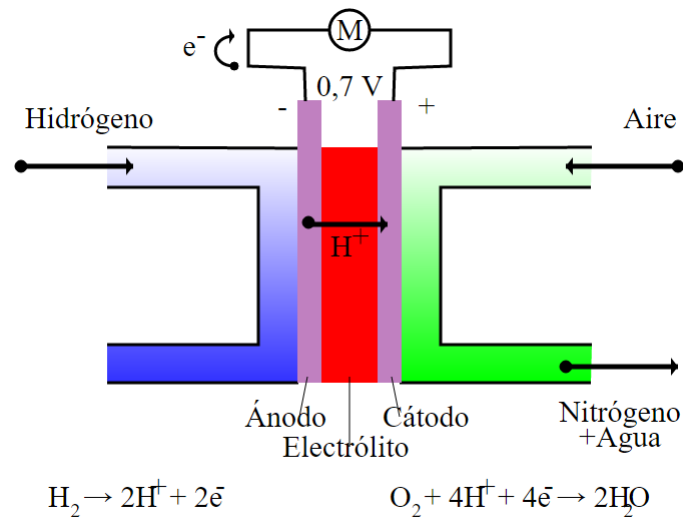


Figura 2.7: Esquema del funcionamiento de una pila de hidrógeno.

Actualmente las empresas automovilísticas que más se están volcando con esta tecnología 100 % limpia para la obtención de energía que sea capaz de satisfacer la demanda de un vehículo son Honda y Toyota.

No hay que confundir pila de combustible con una batería. Aunque su funcionamiento es similar, la principal diferencia radica en que la batería tiene en su interior todo el combustible que necesita y una vez que se agote ya no puede seguir produciendo electricidad, mientras que en una pila de hidrógeno el combustible, el hidrógeno, que necesita la pila se le inyecta desde el tanque o depósito de hidrógeno en todo momento, por lo que no es autónoma.

Capítulo 3

Método Monte Carlo-Metrópolis

3.1. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es un método no determinista usado para evaluar expresiones matemáticas complejas y costosas de evaluar con exactitud. Este método fue ideado por Stanislaw Ulam mientras jugaba al solitario, al percatarse que resulta más fácil hacerse una idea del resultado final del solitario haciendo pruebas múltiples con las cartas y luego contando las probabilidades de los resultados, que hacer el cálculo de todas las probabilidades formalmente. Esta idea le llevó a desarrollar, junto con Jonh Von Neumann, el método de Monte Carlo. La primera aplicación que tuvo este método fue la difusión de neutrones a lo largo del radio de una esfera de un material fisiónable. Con el método de Monte Carlo pudieron realizar experiencias de las miles de posibilidades que se presentaban para luego, respetando la probabilidad que tenía cada una de las posibilidades, juntarlas y tener así una idea del proceso físico sin necesidad de resolver las complicadas ecuaciones integro-diferenciales, que aunque sería más preciso, es infinitamente más costoso.

Por tanto, atendiendo a lo dicho hasta ahora, podemos definir el método de Monte Carlo como un método basado en simular una situación a través del estudio de una muestra generada de forma aleatoria (o pseudoaleatoria). Para ello se considera que una o varias variables de las que se utilizan para el cálculo de las propiedades del sistema, vienen determinadas de forma azarosa.

Una definición más rigurosa de lo que es un método de Monte Carlo es la siguiente:

“Un proceso o método de Monte Carlo es un proceso estocástico numérico, es decir, una secuencia de estados cuya evolución viene determinada por sucesos aleatorios.” Un suceso aleatorio es un conjunto de resultados que se producen con cierta probabilidad.

A diferencia de los métodos numéricos, basados en evaluar N puntos en un espacio de M dimensiones para obtener una resolución aproximada, el método de Monte Carlo va reduciendo el error de sus resultados conforme aumenta el número de muestras, n .

Es una técnica ampliamente utilizada cuando la realización del experimento es costosa económicamente o cuando es complicada de realizar en el laboratorio, ya que tiene en cuenta un número muy elevado de escenarios posibles lo que permite hacer un estudio previo con el que estimar cuáles son las variables a tener en cuenta a la hora de diseñar el experimento para medir las propiedades que nos interesan. También es usado para la resolución numérica de ecuaciones cuya solución analítica es muy complicada.

Las claves del método de Monte Carlo son las siguientes:

1. Se crea un modelo matemático del modelo que se quiere analizar.
2. Se identifican las variables cuyo comportamiento aleatorio determinan la evolución del sistema global. Un ejemplo de variable cuyo comportamiento es aleatorio sería la dirección en que se mueve una molécula en un gas.
3. Se define un intervalo de posibles valores que pueden tomar dichas variables.
4. Se asignan a las variables identificadas números aleatorios generados dentro de los intervalos definidos para cada variable.
5. Se realiza un cálculo determinista del problema usando los datos generados aleatoriamente en las ecuaciones del problema.
6. Se trabaja con los resultados del cálculo determinista.
7. Tras repetir n veces este experimento, tendremos n observaciones sobre el comportamiento del sistema. Cuanto mayor sea n , menor será el error cometido en el cálculo de las propiedades del sistema.

Según el teorema de estadística del límite central, el error absoluto de un método de Monte Carlo es proporcional a $\frac{1}{\sqrt{n}}$, siendo n el número de datos generados aleatoriamente. Por tanto, cuantos más datos generemos aleatoriamente, menor será el error cometido.

Algunas de las ventajas que presenta el método de Monte Carlo a la hora de realizar simulaciones son las siguientes:

1. Proporciona el resultado más probable de un proceso una vez hayamos identificado las correlaciones entre variables y en qué rangos están sus valores.
2. Al contrario de los análisis deterministas, el método de Monte Carlo permite fácilmente ver qué variables de entrada tienen un mayor impacto en los resultados finales debido a que trabaja con variables aleatorias, lo que permite evitar “ruidos” debido a variables que tienen el mismo efecto para dos valores exactos.
3. Como permite ver fácilmente las variaciones de los resultados en función de los datos de entrada, se pueden establecer correlaciones entre los datos iniciales y las situaciones finales con más certeza.
4. Al usar el método de Monte Carlo se pueden establecer correlaciones entre los datos de entrada, eliminando así variables de la simulación.

Pero el método de Monte Carlo también presente desventajas. Los principales problemas que presenta el método de Monte Carlo son:

1. No definir correctamente los intervalos de valores que pueden tomar las variables aleatorias. Esto implica obtener valores de salida erróneos cuando las variables aleatorias estén fuera de los intervalos que deberían, lo cual influye en el comportamiento predicho al final de la simulación.
2. Establecer erróneamente las correlaciones entre variables, con lo que obviamente los resultados obtenidos no representarán el proceso deseado.

3. Confundir el resultado del método de Monte Carlo con el de un cálculo analítico. No hay que olvidar que los resultados que se obtienen con el método de Monte Carlo son estimaciones y como tal, sirven para hacerse una idea de cómo se va a comportar un sistema para distintas condiciones iniciales. En ningún caso es un cálculo exacto y no hay que tratarlo como tal.

Un ejemplo de aplicación del método de Monte Carlo en el juego de hundir la flota sería el siguiente:

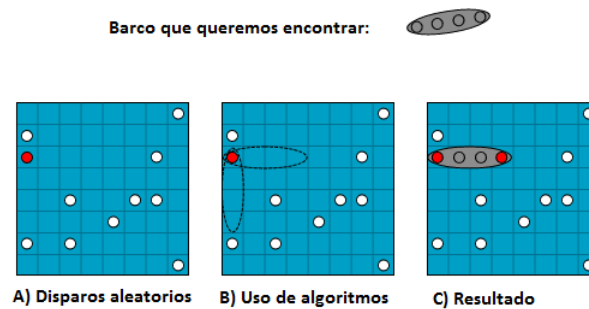


Figura 3.1: Aplicación del método de Monte Carlo a hundir la flota.

El barco que se pretende hundir es de cuatro casillas. Nuestra variable aleatoria que va a determinar el resultado serán los disparos, y deben estar delimitados al terreno de juego. Por tanto, se efectúan disparos comprendidos en esa región hasta dar con un segmento del barco. Una vez acertado dónde está una de las partes del barco, se usa esta posición en el cálculo determinista, es decir, se sabe que tiene 4 casillas de longitud y la forma que tiene, por lo que sólo hay que buscar las posibles ubicaciones del barco que sean compatibles con el disparo certero realizado. Y comprobando esas dos posibilidades, se obtiene la ubicación del barco. Esto es mucho más fácil y rápido que ir casilla por casilla comprobando si el barco se halla en esa posición.

Algoritmos deterministas y no deterministas

Un algoritmo determinista es aquél que produce siempre el mismo resultado cuando el programa y los datos de entradas son los mismos. En cambio, un algoritmo no determinista proporcionará resultados distintos cada vez que se ejecute el programa, aunque los datos de entrada sean iguales. Por eso los métodos de Monte Carlo son no deterministas, porque generan números aleatorios, y por tanto los resultados son distintos cada vez que se ejecuta el programa. Aunque en realidad, no son totalmente aleatorios, sino pseudo-aleatorios.

El nombre de pseudo-aleatorio lo reciben porque en realidad son generados por un algoritmo. El algoritmo genera una sucesión de números, que se repite periódicamente, a partir de una semilla o número inicial, para generar dicha sucesión se ha usado la función drand48 de C. El periodo de la sucesión que hemos usado es muy elevado, aproximadamente 2^{48} , es decir la sucesión se repite cada $2,8 \times 10^{14}$ números generados. Si utilizamos el algoritmo con la misma semilla, obtendremos la misma secuencia de números. En nuestro caso, la semilla será el número de nanosegundos que han pasado desde el 1 de enero de 1970, con lo que nos garantizamos que la semilla nunca coincida en ejecuciones distintas, ya que el número de nanosegundos va aumentando. En este trabajo se usará el método de Monte Carlo combinado con el algoritmo

de Metrópolis.

3.2. Algoritmo de Metrópolis

Un algoritmo es un conjunto de operaciones sistemáticas que permiten hallar la solución a un problema. Para nuestro caso particular, el algoritmo de Metrópolis es un conjunto de operaciones que se usarán para generar nuevas configuraciones. Se conoce como “configuración” al conjunto formado por las posiciones de todas las moléculas. Estas nuevas configuraciones se generarán bien cambiando la posición de algunas moléculas de hidrógeno del sistema o bien quitando/poniendo alguna molécula de hidrógeno. El 50 % de veces se moverán las moléculas, el 25 % se pondrá una molécula de hidrógeno y el 25 % restante de veces se quitará una molécula. Ahora bien, que se mantenga el cambio generado dependerá del criterio de Metrópolis.

Para determinar si una vez generada la nueva configuración ésta se mantiene o por el contrario se vuelve a la configuración anterior, el criterio de Metrópolis recurre a la física estadística. En física estadística, para el caso clásico, se conoce como microestado del sistema a las posiciones que ocupan todas las partículas que lo forman así como la velocidad que tiene cada una de ellas. Por tanto, microestado se corresponde con lo que hemos llamado configuración ya que no es más que la posición de todas las partículas del sistema cuya velocidad es cero, por suponerlas vibrando en torno a su posición.

Como se van a simular dos formas distintas para cambiar la configuración del sistema, necesitamos establecer las condiciones bajo las que se mantendrá la nueva configuración para cada uno de esas formas. La primera forma consiste simplemente en mover la posición de las moléculas: El sistema se modeliza como un conjunto canónico, en el que macroscópicamente se mantienen constantes el número de partículas, el volumen y la temperatura. La segunda forma consiste en quitar/poner una molécula de hidrógeno: El sistema debe modelizarse como un conjunto macrocanónico, en el que macroscópicamente se mantienen constante el potencial químico, el volumen y la temperatura.

Cada uno de estos conjuntos tiene una función de partición distinta. La función de partición será usada para evaluar la posibilidad de que se adopte la nueva configuración.

Para el conjunto canónico (en el caso en que sólo se muevan las moléculas) la nueva configuración se mantendrá siempre que la energía de la nueva configuración sea menor que la energía de la configuración original. En el caso en que la nueva energía sea mayor que la energía de la configuración original debemos evaluar si se mantiene o no. Para ello se usará la función de partición, que para el conjunto canónico viene dada por $Z = e^{-\beta E}$, donde $\beta = \frac{1}{K_B T}$, siendo K_B la constante de Boltzman y T la temperatura en Kelvin.

La probabilidad de que se produzca una transición desde el microestado original con energía E_0 hacia el microestado nuevo con energía E_1 viene dada como:

$$\boxed{P_{ant \rightarrow nueva}} = \frac{e^{-\frac{E_1}{K_B T}}}{e^{-\frac{E_0}{K_B T}}} = \boxed{e^{\frac{-(E_1 - E_0)}{K_B T}}}$$

Para el caso del conjunto macrocanónico, la función de partición viene dada por $Z = e^{\frac{-E_v V + N\mu}{K_B T}}$, siendo N el número total de moléculas de hidrógeno y μ el potencial químico. Ahora tendremos

una probabilidad de aceptación de la nueva configuración distinta para cuando quitemos una molécula que para cuando la pongamos:

- Si se pone una molécula: $P_{ant \rightarrow nuev} = \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(-\mu + E_{N+1} - E_N)}$
- Si se quita una molécula: $P_{ant \rightarrow nuev} = \frac{N\Lambda^3}{V} e^{-\beta(\mu + E_{N-1} - E_N)}$

siendo N el número de moléculas inicial, μ el potencial químico y Λ la longitud de onda térmica de De Broglie.

El potencial químico es una magnitud física que depende de la presión y la temperatura, y da idea de la espontaneidad de las reacciones químicas, o dicho de otro modo, de si dos reactivos son estables o si al mezclarlos tenderán a reaccionar. Para hallar el potencial químico del sistema usaremos la ecuación: $\mu = k_B T \ln(\Lambda^3 \beta \phi P)$. Sin el factor ϕ es el potencial químico para el gas ideal, pero como no tenemos un gas ideal sino un gas real, debemos corregir los valores introduciendo el factor de corrección ϕ conocido como coeficiente de fugacidad. Para el caso del hidrógeno este coeficiente tiene una expresión empírica válida para temperaturas mayores o iguales a 273.15K y presiones menores o iguales a 300MPa.

El coeficiente de fugacidad empírico que usaremos se expresa matemáticamente como:

$$\phi = e^{C_1 P - C_2 P^2 + C_3 \left(e^{-\frac{P}{300}} - 1 \right)}$$

siendo los coeficientes C_1 , C_2 y C_3 :

$$C_1 = e^{-3,8402T^{1/8} + 0,5410}$$

$$C_2 = e^{-0,1263T^{1/2} - 15,980}$$

$$C_3 = 300e^{-0,11901T - 5,941}$$

Para para que nuestras simulaciones se correspondan con la realidad deberemos respetar estos límites.

Por otra parte, Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie. La longitud de onda de De Broglie es el promedio de la longitud de onda de De Broglie de las partículas en un gas a una temperatura específica y se calcula como: $\Lambda = \frac{h\beta}{\sqrt{2\pi m}}$

Dependiendo del caso en que nos encontremos (mover o quitar/poner) usaremos la probabilidad correspondiente para ver si se mantiene la nueva configuración o bien si vuelve a la configuración original.

3.2.1. Energía de interacción entre las moléculas y los átomos del sistema

Para hallar la energía de interacción entre los átomos de carbono y las moléculas de hidrógeno o entre las moléculas de hidrógeno entre sí, necesitamos modelizar la interacción entre estas partículas para ver como varía la energía de interacción con la distancia. Para ello usaremos un potencial tipo Lennard-Jones, que nos da la energía de interacción entre dos partículas y tiene la forma:

$$E(d) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right]$$

donde ϵ es la profundidad del potencial (medida en hartrees), σ es la distancia finita a la que la interacción entre partículas es cero y d es la distancia que separa dos partículas. Como es obvio, los valores de ϵ y σ serán distintos para el caso de interacción entre dos moléculas de hidrógeno que para el caso de una molécula de hidrógeno con un átomo de carbono de las paredes, ya que los potenciales de interacción para cada caso serán distintos. De hecho, si representamos el potencial de interacción entre dos moléculas de hidrógeno y una molécula de hidrógeno y un átomo de carbono, obtenemos las siguientes gráficas, que se ve fácilmente que son distintas:

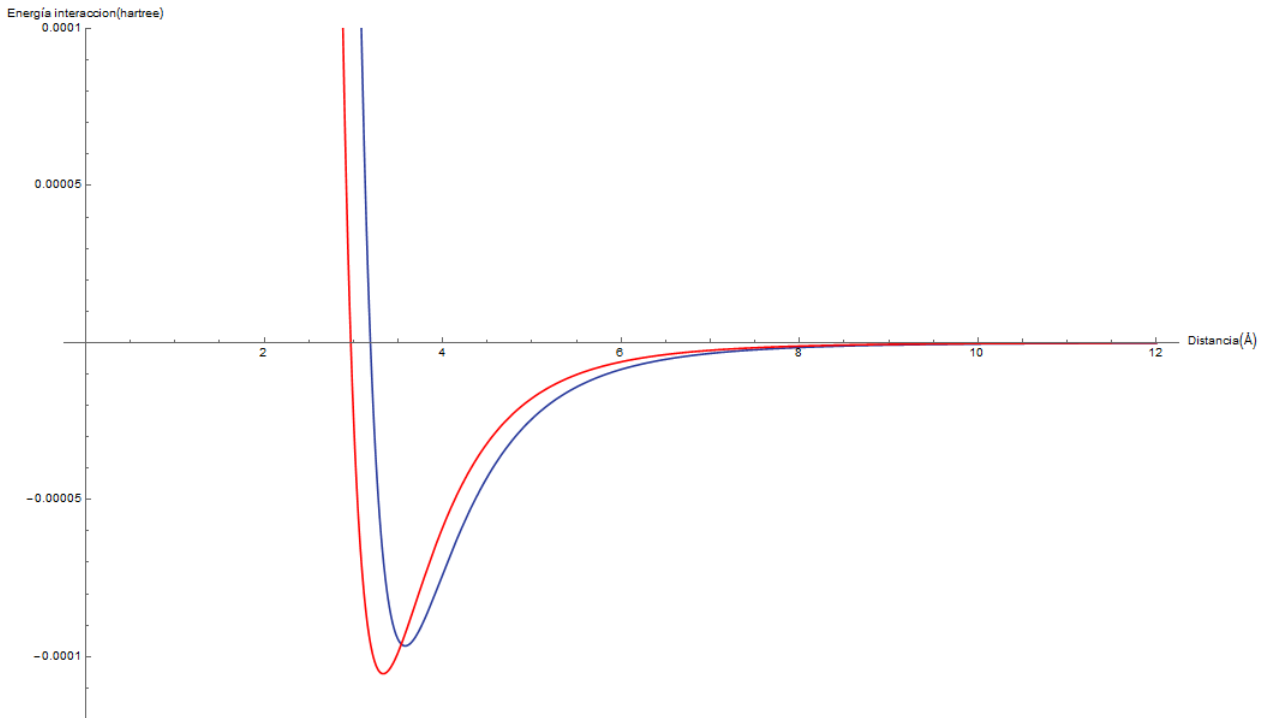


Figura 3.2: Potenciales Lennard-Jones de interacción entre $C-H_2$ (azul) y $H_2 - H_2$ (rojo).

Como se puede ver en la gráfica, para el caso del potencial de interacción $C-H_2$ la profundidad del mismo vale $\epsilon = 9,66 \times 10^{-5}$ hartrees y la distancia finita a la cual no hay interacción entre ambas partículas es $\sigma_{CH_2} = 3,19\text{\AA}$. Por otra parte, para el potencial de interacción $H_2 - H_2$ la profundidad del mismo vale $\epsilon = 1,05 \times 10^{-4}$ hartrees y la distancia finita a la cual no hay interacción entre ambas partículas es $\sigma_{HH} = 2,97\text{\AA}$.

Entonces, una vez conocida la distancia entre una molécula de hidrógeno y el resto de partículas del sistema (tanto de hidrógeno como de carbono), hallamos la energía de interacción con cada una de ellas y la sumamos para obtener la energía de interacción total de esa molécula de hidrógeno. Ahora se hace esto para todas las moléculas de hidrógeno, sin contar dos veces las interacciones $H_2 - H_2$, del sistema y al final se suman todas las energías de interacción de las moléculas de hidrógeno para obtener la energía total de interacción del sistema. La energía total del sistema es la suma de las interacciones $C-H_2$ y $H_2 - H_2$; no es la suma de las energías de interacción de cada molécula. Este procedimiento se usará con la configuración anterior y con la nueva configuración obtenida moviendo las posiciones atómicas siguiendo el algoritmo de Metrópolis.

Una vez halladas las energías del sistema para la nueva configuración y para la configuración antigua, se puede calcular el incremento de energía entre ambas configuraciones, este incremento de energía será el que use el algoritmo de Metrópolis en los criterios para aceptar o

rechazar la nueva configuración.

3.3. Implementación del método Monte Carlo-Metrópolis

La secuencia que sigue este algoritmo para cada iteración es la siguiente:

Se calcula la energía potencial total de la configuración de las moléculas. Para ello se usan los potenciales de Lennard-Jones descritos en el apartado inmediatamente anterior, que modelizan la interacción las moléculas de H_2 entre un átomo de carbono de las paredes y una molécula de H_2 .

A partir de este punto será cuando se variará el número de moléculas o simplemente se moverán las moléculas que ya hay, con lo que hay que tener en cuenta las distintas probabilidades de que se mantenga o se rechace la nueva configuración. Para cada iteración, se genera un número aleatorio, rn_1 , que toma valores entre 0 y 1. Atendiendo a que valor tome rn_1 trataremos al sistema como un conjunto canónico o como un conjunto macrocanónico, tenemos así dos opciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } rn_1 \leq 0,5 \rightarrow \text{Conjunto canónico: Número de moléculas constante; se intenta cambiar sólo sus posiciones.} \\ \text{Si } rn_1 > 0,5 \rightarrow \text{Conjunto macrocanónico: Se intenta cambiar el número de moléculas.} \end{array} \right.$$

La palabra “intenta” significa a que se crea una configuración de prueba bien cambiando las posiciones bien cambiando el número de moléculas, pero que debe ser juzgada según el criterio de Metropolis antes de convertirse en la nueva configuración del sistema.

Conjunto canónico

Para el caso del conjunto canónico (número de moléculas, volumen y temperatura constantes) se procede como sigue.

Se escogen aleatoriamente m moléculas de hidrógeno y se modifica su posición original usando parámetros aleatorios para determinar cual es la nueva posición que ocuparán. Cada una de las coordenadas de las m moléculas seleccionadas variará como máximo una cantidad d_{max} , que será un dato conocido o de entrada. Para obtener las nuevas coordenadas usamos el siguiente algoritmo:

$$CoordXnueva[k] = CoordX[k] + r \cdot d_{max} \cdot \text{sen}(t\pi)\text{cos}(2p\pi)$$

$$CoordYnueva[k] = CoordY[k] + r \cdot d_{max} \cdot \text{sen}(t\pi)\text{sen}(2p\pi)$$

$$CoordZnueva[k] = CoordZ[k] + r \cdot d_{max} \cdot \text{cos}(t\pi)$$

El número entero k identifica a la molécula que vamos a mover. k es un entero que recorre todos los valores desde 1 hasta m (que es el número total de moléculas de hidrógeno que movemos en una iteración). Los parámetros r, t y p son números aleatorios generados entre 0 y 1 usando el método Monte Carlo. $Coordi[k]$ es la coordenada original de la partícula k en el eje i y $Coordnueva[k]$ es la nueva coordenada en ese mismo eje una vez movida la molécula.

Si una vez movida una molécula la posición resultante está fuera de los límites de la celda, lo que se hace es suponer que entra por el lado opuesto al lado del que ha salido, con lo que

así se garantiza que no se nos escapan moléculas de H_2 .

Una vez movidas las m partículas seleccionadas aleatoriamente, se procede a calcular de nuevo la energía potencial total del sistema. Una vez calculada la energía se aplica el criterio de Metrópolis para ver si la nueva configuración es válida o si debemos seguir con la configuración anterior. Para ello se calcula la diferencia entre la energía potencial de la nueva configuración y la energía potencial de la última configuración. A esta diferencia de energía la llamaremos $\Delta V = (V_{NuevaConfig} - V_{ConfigAnterior})$.

El criterio de Metrópolis para aceptar o rechazar una configuración es el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } \Delta V < 0 \rightarrow \text{Aceptamos la nueva configuración.} \\ \text{Si } \Delta V \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } rn \leq e^{\frac{-\Delta V}{k_B T}} \rightarrow \text{Aceptamos la nueva configuración.} \\ \text{Si } rn > e^{\frac{-\Delta V}{k_B T}} \rightarrow \text{Rechazamos la nueva configuración.} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

donde m es un número aleatorio generado entre 0 y 1. El resultado esperado de este movimiento de partículas será que, tras un número suficientemente elevado de iteraciones, las moléculas de hidrógeno habrán abandonado sus posiciones iniciales y se habrán colocado donde su energía de interacción con los átomos de carbono e hidrógeno sea menor.

Conjunto macrocanónico

El conjunto macrocanónico es aquél en el que se mantiene constante el potencial químico (μ), el volumen y la temperatura. Es decir, ahora el número de partículas no tiene por qué ser constante. Por tanto, usando la fórmula que se indicó anteriormente para hallar el potencial químico, éste queda fijado una vez conocidas la presión y la temperatura.

Primero se debe estudiar si vamos a construir la nueva configuración poniendo o quitando una molécula de H_2 , teniendo que comprobar posteriormente si se mantiene la nueva configuración o si se continua con la última. Para decidir si se quita o se pone una molécula, se genera un nuevo número aleatorio, rn_2 , entre 0 y 1, ambos inclusive. Una vez más, dependiendo del valor que tome rn_2 tenemos dos opciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } rn_2 < 0,5 \rightarrow \text{Se intenta quitar una molécula.} \\ \text{Si } rn_2 > 0,5 \rightarrow \text{Se intenta añadir una molécula.} \end{array} \right.$$

1. Quitar una molécula.

Si se quiere quitar una molécula, se debe elegir qué molécula se quiere quitar. Para ello se genera un número entero aleatorio, rn_3 , comprendido entre 1 y N_{H_2} , así la molécula que se extraerá será la número rn_3 .

Una vez “extraída”, se tiene que decidir si se acepta la nueva configuración con una molécula menos de H_2 o si se vuelve a la configuración anterior. Para ello se calcula la probabilidad de que el sistema pase del microestado original al nuevo microestado. La ecuación para calcular

dicha probabilidad se expuso anteriormente y se vuelve a exponer para recordarla:

$$p = \min \left(1, 0, \frac{N\Lambda}{V} e^{(-\beta(\mu+\Delta E))} \right)$$

siendo N el número de moléculas de H_2 de la configuración anterior y V el volumen de la celda. Necesitamos la diferencia entre las energías totales de interacción de la nueva configuración y de la configuración antigua, para así obtener ΔE . También necesitamos el valor del potencial químico, que como se dijo antes, viene fijado por los valores de la presión y temperatura. p es la probabilidad de que se produzca el cambio entre la configuración anterior y la de prueba.

Generamos rn_4 , un número aleatoria, entre 0 y 1. Comparamos rn_4 y p y tendremos dos situaciones posibles:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } p > rn_4 \rightarrow \text{ Se acepta la nueva configuración con } N_{H_2} - 1 \text{ moléculas de } H_2. \\ \text{Si } p \leq rn_4 \rightarrow \text{ Se rechaza la nueva configuración y se vuelve a la conf. inicial.} \end{array} \right.$$

2. Poner una molécula.

Si ahora lo que se pretende es añadir una molécula al sistema, se debe generar una posición aleatoria para dicha molécula. Dicha posición debe estar comprendida entre los límites de la celda. Al mismo tiempo, se le indica al programa que ya no está trabajando con N_{H_2} moléculas de H_2 , sino con $N_{H_2} + 1$, con lo incluye a la nueva molécula en el cálculo de la energía de interacción total de la nueva configuración.

Para decidir si la nueva molécula se mantiene, procedemos como en el caso anterior. Se crea una variable llamada p que dará cuenta nuevamente de la probabilidad de transición entre la configuración original y la configuración de prueba con una molécula de hidrógeno más. Como vimos en el apartado anterior, esta probabilidad viene dada por:

$$P = \min \left(1, 0, \frac{V}{(N+1)\Lambda} e^{(-\beta(-\mu+\Delta V))} \right)$$

Para determinar si aceptamos la configuración de prueba con una molécula de hidrógeno más o continuamos con la configuración anterior, generamos un nuevo número aleatorio, rn_5 , con el que compararemos el valor de p . rn_5 tomará valores entre 0 y 1, con lo que como en el caso de quitar una molécula de H_2 , se tienen dos posibles situaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } p > rn_5 \rightarrow \text{ Se acepta la nueva configuración con } N_{H_2} + 1 \text{ moléculas de } H_2. \\ \text{Si } p \leq rn_5 \rightarrow \text{ Se rechaza la nueva configuración y se vuelve a la conf. inicial.} \end{array} \right.$$

En esto consiste el algoritmo de Metrópolis para una sola iteración. Lo que se tratará es de programar esta secuencia de operaciones un número suficientemente grande de iteraciones como para que el sistema alcance el equilibrio, y las moléculas de hidrógeno se coloquen en las posiciones en la que son más estables. En realidad nunca se alcanzará el equilibrio exactamente, ya que los criterios de selección dependen de variables aleatorias. En cambio, el sistema oscilará en torno al equilibrio. Una vez que se alcance ese “equilibrio” se medirán las magnitudes de interés, como por ejemplo la capacidad gravimétrica y las posiciones que ocupan las moléculas

de hidrógeno dentro del poro.

Posteriormente se repetirán las medidas para diferentes condiciones iniciales de presión y temperatura.

Capítulo 4

Descripción del sistema: Moléculas de hidrógeno dentro de nanoporos de carbono

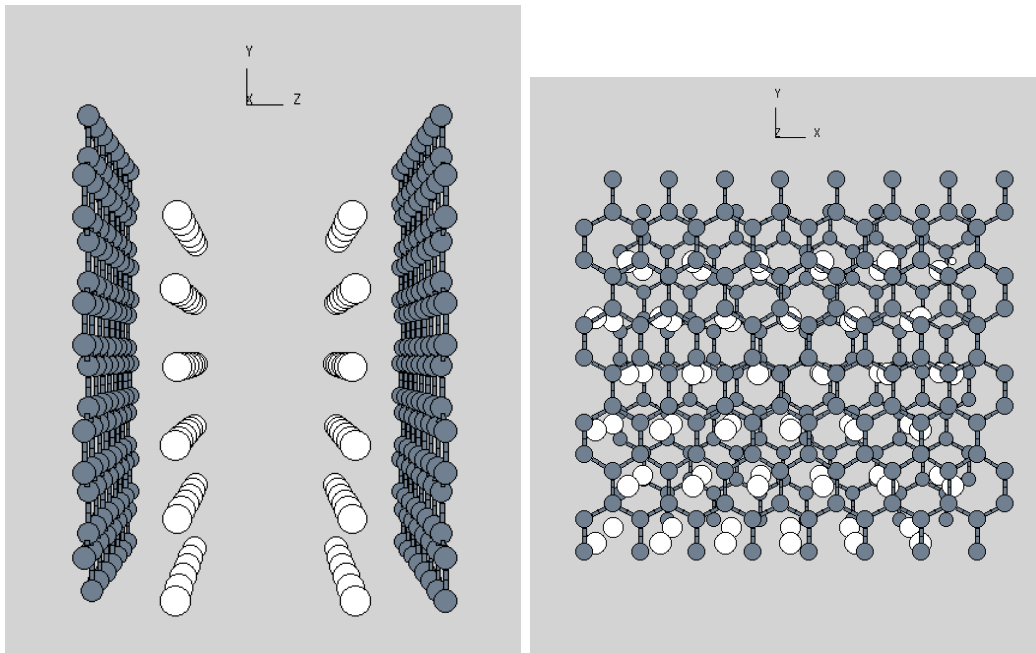
En este capítulo se va a describir el sistema que se va a estudiar. Como se ha adelantado, el objetivo es estudiar un material altamente poroso formado de carbono en el que acumular hidrógeno de dos formas, por fisisorción y por compresión. De esta forma se aumenta el hidrógeno acumulado respecto al almacenamiento únicamente por compresión como se vió en el apartado en que se explicó la fisisorción de hidrógeno en materiales porosos.

Para comenzar el estudio se debe elegir la geometría del poro, de la cual dependerá cuanto hidrógeno se puede almacenar tanto fisisorbido como comprimido (en la fase fisisorbida influye también la presión, mientras que en la fase comprimida sólo se almacena por presión sin interactuar con las superficies). En nuestro caso estudiaremos un poro cuyas paredes son placas plano paralelas formadas por 128 átomos de carbono cada una, colocados formando hexágonos, es decir, las paredes del poro están formadas por placas de grafeno. En la situación inicial tenemos 72 moléculas de hidrógeno colocadas dentro del poro. Estas moléculas de hidrógeno forman inicialmente dos placas, cada una de 36 moléculas, que están separadas inicialmente 3\AA de las láminas de grafeno que forman las paredes. Obviamente, ésta es la posición inicial, que como se ha explicado previamente, irá variando conforme pasen las iteraciones y se irán añadiendo y quitando moléculas dependiendo de las condiciones de presión y temperatura.

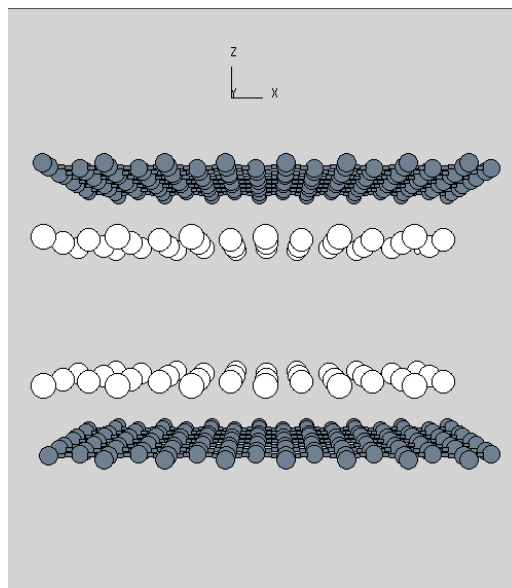
Las dimensiones del poro que vamos a considerar son $19,68\text{\AA}$ en el eje X, $17,04\text{\AA}$ en el eje Y y $12,00\text{\AA}$ en el eje Z. El tamaño de la celda en X,Y y Z es el que determinará el número que entran en la misma. Para representar lo más fidelignamente posible un poro real, se aplicarán condiciones de contorno. Las condiciones de contorno consisten en suponer que tenemos nuestro poro rodeado de otros poros iguales en el plano XY, con lo que se tiene un poro central en el que se miden las propiedades deseadas, rodeado por 8 poros cuyo comportamiento es exactamente igual al poro central. Con esto lo que se consigue es tener en cuenta las energías de interacción debidas a los átomos de carbono y moléculas de hidrógeno de los poros vecinos con las moléculas de hidrógeno de nuestro poro, pudiendo así extrapolar los resultados obtenidos a poros cuyas paredes o superficies sean infinitamente extensas.

Para facilitar el visionado del poro central en la situación inicial, se recurre al XMakemol, el cual usaremos para representar las coordenadas de los átomos de carbono y de las moléculas de hidrógeno contenidas en el poro. Se representa a continuación la situación inicial del sistema (poro), formado por dos paredes de 128 átomos de carbono y por 72 moléculas de H_2 encerradas

entre las paredes de carbono. Los átomos de carbono son las esferas de color gris y las moléculas de H_2 son las esferas de color blanco.



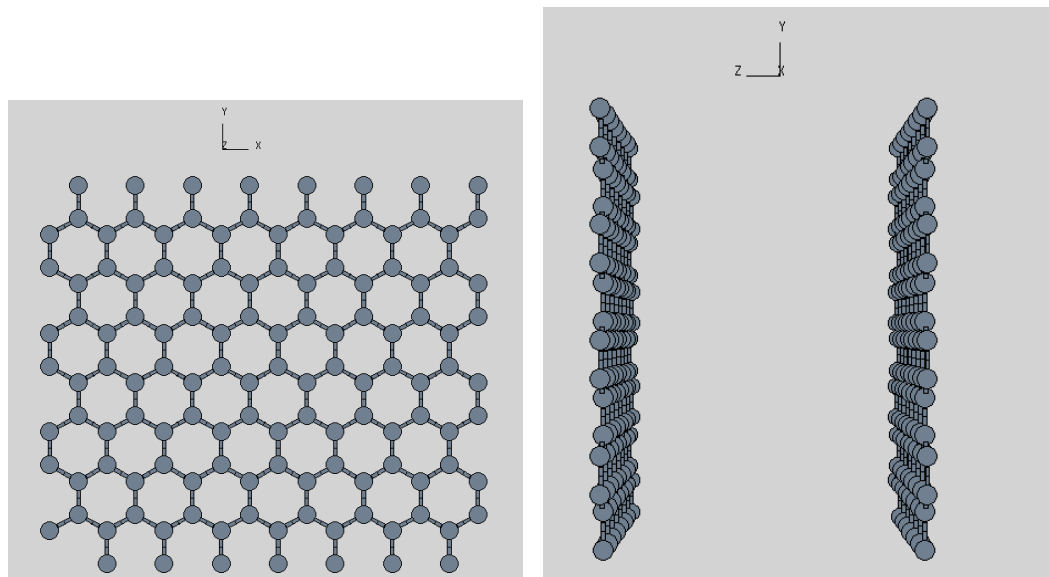
(a) Vista del poro en la dirección del eje X (b) Vista del poro en la dirección del eje Z



(c) Vista del poro en la dirección del eje Y

Figura 4.1: Imágenes del poro desde distintas perspectivas.

Para ver más en detalle las paredes del poro, formadas por átomos de carbono cuya posición se mantiene constante a lo largo de toda la simulación, representamos solamente los átomos de carbono. Con lo que obtenemos lo siguiente:



(a) Pared del poro vista en la dirección del eje Z. (b) Paredes del poro vistas en la dirección del eje X.

Figura 4.2: Paredes del poro formadas por 128 átomos de carbono.

Se ha dicho que la anchura del poro es de 12\AA pero no es cierto del todo, ya que se realizarán dos tipos de simulaciones. El primer tipo de medidas que se van a realizar serán de la capacidad gravimétrica y de cómo varía dicha capacidad gravimétrica en un poro de anchura fija e igual a 12\AA al variar las condiciones de presión y temperatura a la que está el sistema. El segundo tipo de medidas, en cambio, se realizará para condiciones de temperatura y presión iguales, pero variando la anchura del poro desde 5\AA hasta 20\AA de anchura.

Se puede hacer una estimación de los resultados antes de hacer las simulaciones, usando la ecuación del gas ideal, para observar si el comportamiento del sistema simulado a distintas condiciones de T y P se aproximan al comportamiento del gas ideal o no. Evidentemente sabemos que cuando la densidad del gas es baja (bajas presiones o altas temperaturas), el gas real se comporta aproximadamente como un gas ideal.

4.1. Estimación de los resultados a obtener basados en la aproximación del gas ideal

4.1.1. Anchura de poro constante y diferentes temperaturas y presiones

Para la realización de estas medidas mantendremos constante la anchura del poro descrito con un valor de 12\AA , mientras variamos las condiciones de presión y temperatura. Se va a simular el comportamiento del sistema para dos valores de la temperatura para los que es válida la expresión empírica del coeficiente de fugacidad ($T \geq 273,15K$) usado para el cálculo del potencial químico. Las temperaturas elegidas son 0°C ($273,15K$) y 25°C ($298,15K$). Del mismo modo, las presiones usadas para las simulaciones serán aquellas para las que la expresión empírica de ϕ es válida ($P < 300MPa$). Realizaremos cálculos para presiones comprendidas entre $0,5MPa$ y $60MPa$.

4.1. ESTIMACIÓN DE LOS RESULTADOS A OBTENER BASADOS EN LA APROXIMACIÓN DEL GAS IDEAL

Para el cálculo de la capacidad gravimétrica usaremos todas las moléculas encerradas en el poro, tanto las fisisorbidas como las contenidas sólo debido a la presión y recordemos que la capacidad gravimétrica, en porcentaje, se calcula como: $g_c = 100 \frac{NumMolec_{H_2} * m_{H_2}}{NumMolec_{H_2} * m_{H_2} + N_C * m_C}$. Es decir, la masa de hidrógeno acumulada dividida por la masa del depósito contenedor.

Para hacer una estimación del número de moléculas de hidrógeno que debemos tener en el poro para una presión y temperatura dadas, usaremos la ecuación del gas ideal, que al menos para bajas presiones o altas temperaturas nos dará una buena estimación. Conocemos el volumen de la celda que vale $4,023368 \times 10^{-27} m^3$. Con lo que aplicando la ecuación de los gases ideales, obtenemos el número de moléculas de hidrógeno que debemos tener para cada presión y temperatura como:

$$NumMolecs_{H_2} = \frac{PV}{K_B T}$$

Las unidades que se deben usar son las del SI: la presión debe medirse en pascuales, la temperatura en kelvin, el volumen en metros cúbicos y la constante de Boltzman en julios/kelvin. Hemos hecho una tabla con los resultados que se obtienen (ver tabla 4.3 y 4.4) de la ecuación de los gases ideales. Como el número de moléculas de hidrógeno encerrado en el poro tiene que ser entero, ya que no tiene sentido decir que hay media molécula encerrada, nos quedaremos con la parte entera del resultado.

Para presiones mayores que 25 MPa y T=273.15K y 298.15K no tiene sentido seguir usando la aproximación de gas ideal ya que es demasiada presión como para poder suponer que no existen interacciones entre las moléculas de H_2 .

También hay que señalar que esta estimación sólo contempla las moléculas de hidrógeno almacenadas a presión, es decir, da cuenta de la fase comprimida pero no tiene en cuenta la fase fisisorbida, además en la fase comprimida hay interacciones entre las moléculas de hidrógeno. Por todo ello, el número de moléculas absorbidas para cada presión y temperatura debe ser mayor que el predicho para el gas ideal y por tanto la capacidad gravimétrica es también mayor. Estas estimaciones nos sirven para hacernos una idea de entorno a qué valores debe oscilar el número de moléculas que tenemos en nuestro sistema, pasadas un número suficientemente grande de iteraciones, y para presiones y temperaturas en las que el gas se comportaría casi como un gas ideal.

4.1.2. Presión y temperatura constantes y anchura variable

En este caso nos interesa calcular como varía la capacidad gravimétrica con la anchura de la celda para un valor de la presión y temperatura iguales para las distintas anchuras. Tomaremos los mismos valores de la temperatura que en el caso anterior, 273.15K y 298.15K, y para la presión tomaremos 3MPa y 10MPa. Al variar la anchura de la celda, varía con ella el volumen del poro y con ello el número de moléculas de hidrógeno que podemos meter en el poro, tomando al hidrógeno como gas ideal, como en el caso anterior. La anchura del poro variará desde 5Å hasta 20Å. Ahora vamos a obtener una estimación del resultado de la simulación, sin olvidar que esta estimación no tiene en cuenta las moléculas de hidrógeno fisisorbidas, sólo da cuenta de la fase comprimida y tampoco tiene en cuenta que en la fase comprimida hay interacciones entre las moléculas.

P(MPa)	Molécs H_2	Capac. grav.(%)
0.5	0 molecs H_2	0 %
1	1 molecs H_2	0.065 %
1.5	1 molecs H_2	0.065 %
2	2 molecs H_2	0.131 %
2.5	2 molecs H_2	0.131 %
3	3 molecs H_2	0.196 %
3.5	3 molecs H_2	0.196 %
4	4 molecs H_2	0.262 %
4.5	4 molecs H_2	0.262 %
5	5 molecs H_2	0.327 %
5.5	5 molecs H_2	0.327 %
6	6 molecs H_2	0.392 %
6.5	6 molecs H_2	0.392 %
7	7 molecs H_2	0.457 %
8	8 molecs H_2	0.522 %
9	9 molecs H_2	0.587 %
10	10 molecs H_2	0.651 %
12	12 molecs H_2	0.781 %
14	14 molecs H_2	0.909 %
16	17 molecs H_2	1.102 %
18	19 molecs H_2	1.230 %
19	20 molecs H_2	1.294 %
20	21 molecs H_2	1.358 %
21	22 molecs H_2	1.422 %
22	23 molecs H_2	1.486 %
24	25 molecs H_2	1.613 %
25	26 molecs H_2	1.676 %

Cuadro 4.1: T=273.15K

P(MPa)	Molécs H_2	Capac. grav.(%)
0.5	0 molecs H_2	0 %
1	0 molecs H_2	0 %
1.5	1 molecs H_2	0.065 %
2	1 molecs H_2	0.065 %
2.5	2 molecs H_2	0.131 %
3	2 molecs H_2	0.131 %
3.5	3 molecs H_2	0.196 %
4	3 molecs H_2	0.196 %
4.5	4 molecs H_2	0.262 %
5	4 molecs H_2	0.262 %
5.5	5 molecs H_2	0.327 %
6	5 molecs H_2	0.327 %
6.5	6 molecs H_2	0.392 %
7	6 molecs H_2	0.392 %
8	7 molecs H_2	0.457 %
9	8 molecs H_2	0.522 %
10	9 molecs H_2	0.587 %
12	11 molecs H_2	0.716 %
14	13 molecs H_2	0.845 %
16	15 molecs H_2	0.974 %
18	17 molecs H_2	1.102 %
19	18 molecs H_2	1.166 %
20	19 molecs H_2	1.23 %
21	20 molecs H_2	1.294 %
22	21 molecs H_2	1.358 %
24	23 molecs H_2	1.486 %
25	24 molecs H_2	1.549 %

Cuadro 4.2: T=298.15K

4.2. ESTIMACIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE HIDRÓGENO EN EL PORO33

Calcularemos ahora una estimación de la capacidad gravimétrica para distintas anchuras de celda con $T=273.15\text{K}$ y $P=3\text{MPa}$, y con $T=298.15\text{K}$ y $P=10\text{MPa}$.

Ancho Poro	Molécs H_2	Capac.grav.
5Å	1	0.065 %
7Å	1	0.065 %
8Å	2	0.131 %
10Å	2	0.131 %
11Å	2	0.131 %
12Å	3	0.196 %
13Å	3	0.196 %
14Å	3	0.196 %
15Å	4	0.262 %
18Å	4	0.262 %
20Å	5	0.327 %

Cuadro 4.3: $T=273.15\text{K}$ y $P=3\text{MPa}$

Ancho Poro	Molécs H_2	Capac.grav.
5Å	4	0.262 %
7Å	5	0.327 %
8Å	6	0.392 %
10Å	8	0.522 %
11Å	8	0.522 %
12Å	9	0.587 %
13Å	10	0.651 %
14Å	11	0.716 %
15Å	12	0.781 %
18Å	14	0.909 %
20Å	16	1.102 %

Cuadro 4.4: $T=298.15\text{K}$ y $P=10\text{MPa}$

4.2. Estimación de la posición de las moléculas de hidrógeno en el poro

Otro dato que nos interesa conocer es la posición que ocuparán las moléculas de hidrógeno en el poro una vez haya pasado un número muy elevado de interacciones. Una vez que el sistema haya alcanzado el equilibrio, las moléculas de hidrógeno estarán oscilando en torno a la posición donde sufren menos repulsión dentro del poro, es decir, su posición de equilibrio.

Este dato es interesante porque nos indica las regiones dentro del poro en las que tenemos un mayor número de moléculas de hidrógeno fisisorbidas. Este dato sólo da cuenta de la fase fisisorbida ya que esta fase depende de los potenciales de las paredes. Obviamente las moléculas de la fase gaseosa estarán uniformemente distribuidas por todo el volumen del poro.

Para realizar la estimación no consideraremos la interacción entre moléculas de hidrogeno y únicamente tendremos en cuenta la interacción entre una molécula de hidrógeno un átomo de carbono de cada pared del slitpore. Como para hallar la posición de equilibrio de la molécula de hidrógeno no se tienen en cuenta otras moléculas de hidrogeno, dicha posición no dependerá de la temperatura ni de la presión, únicamente dependerá de la anchura del poro.

La idea es calcular el potencial total, que será la suma de los potenciales de Lennard-Jones debidos a los dos átomos de carbono situados en sus correspondientes paredes, en función de la distancia $H_2\text{-C}$. Una vez calculado el potencial total, la posición de equilibrio de la molécula de hidrógeno será el punto en el que la energía potencial de la molécula de H_2 sea menor. Para obtener dicha posición dibujaremos los potenciales en el pozo y tomaremos la distancia a la que está el mínimo como distancia de equilibrio.

El mínimo del potencial Lennard-Jones C-H_2 se encuentra en $r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. En las simulaciones hemos usado $\sigma = 3,19\text{Å}$ por lo tanto el mínimo está en $r_m = 3,58\text{Å}$. Este mínimo se observa en

las gráficas del potencial Lennard-Jones que explicamos en la sección 3.2.1.

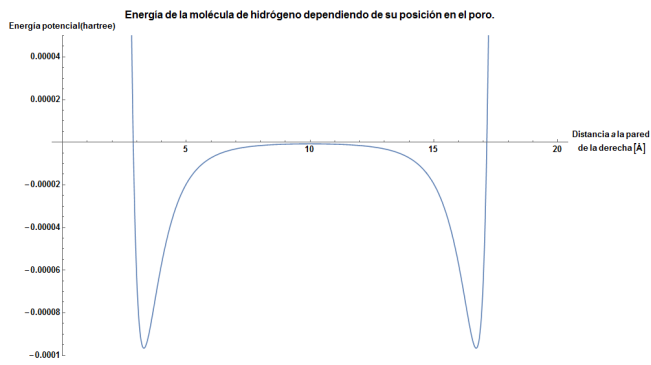
Por tanto, antes de siquiera dibujar las gráficas podemos aventurar que las posiciones de equilibrio que obtendremos en esta estimación estarán en torno a $3,58\text{\AA}$ de distancia de cada pared. Esto también significa que al unir los potenciales de las dos láminas del poro, obtendremos el pozo más profundo para una anchura del poro igual a $2r_m = 7,16\text{\AA}$ aproximadamente.

4.2.1. Posiciones de las moléculas de hidrógeno en función de la anchura del poro

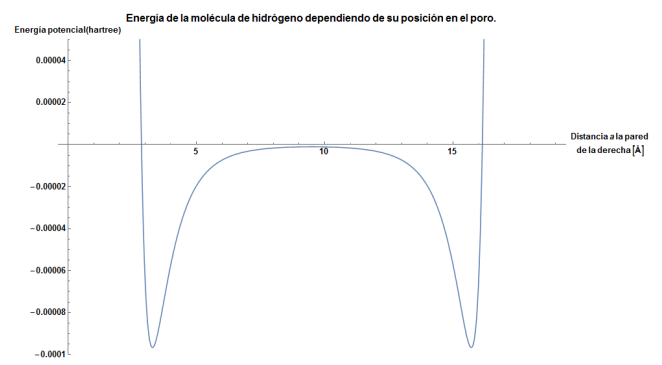
Hemos dibujado las gráficas del potencial C- H_2 -C a lo largo del poro para poder localizar los mínimos con el fin antes descrito.

Para presentar los resultados se van a mostrar las gráficas del potencial total experimentado por la molécula de hidrógeno frente a la distancia a la pared de la derecha del poro, conforme vamos variando el tamaño de la celda. De esta forma veremos como va variando el aspecto y profundidad del potencial. Posteriormente se hará un comentario de los resultados obtenidos.

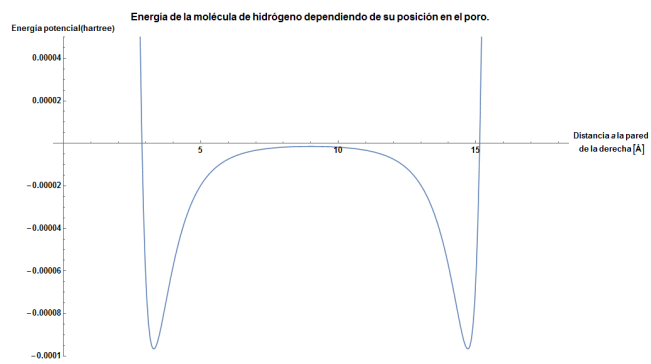
4.2. ESTIMACIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE HIDRÓGENO EN EL PORO35



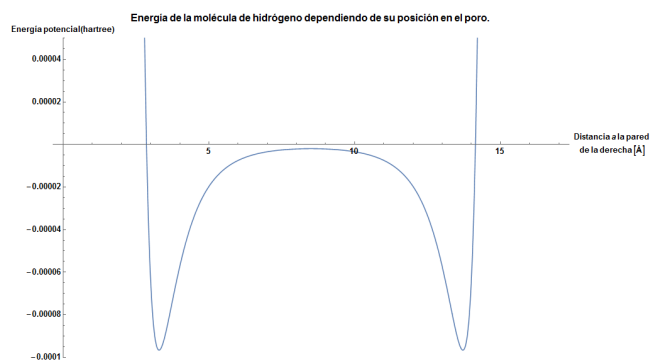
(a) Anchura del poro=20Å



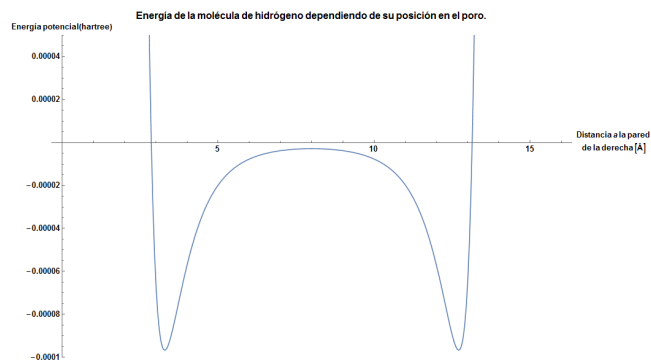
(b) Anchura del poro=19Å



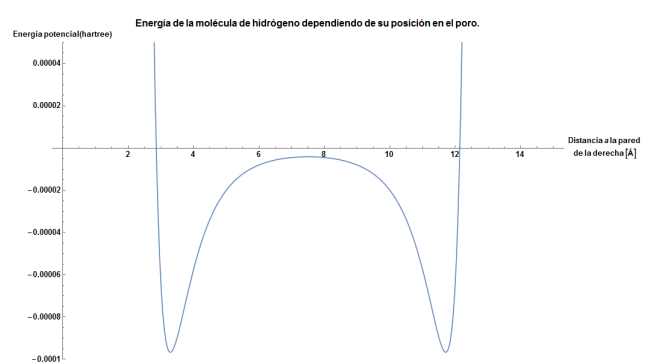
(c) Anchura del poro=18Å



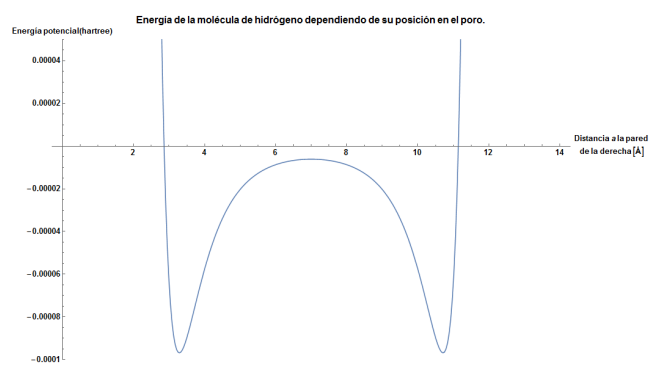
(d) Anchura del poro=17Å



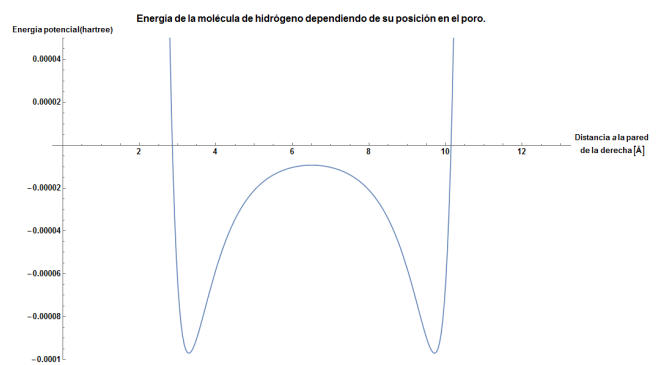
(e) Anchura del poro=16Å



(f) Anchura del poro=15Å



(g) Anchura del poro=14Å



(h) Anchura del poro=13Å

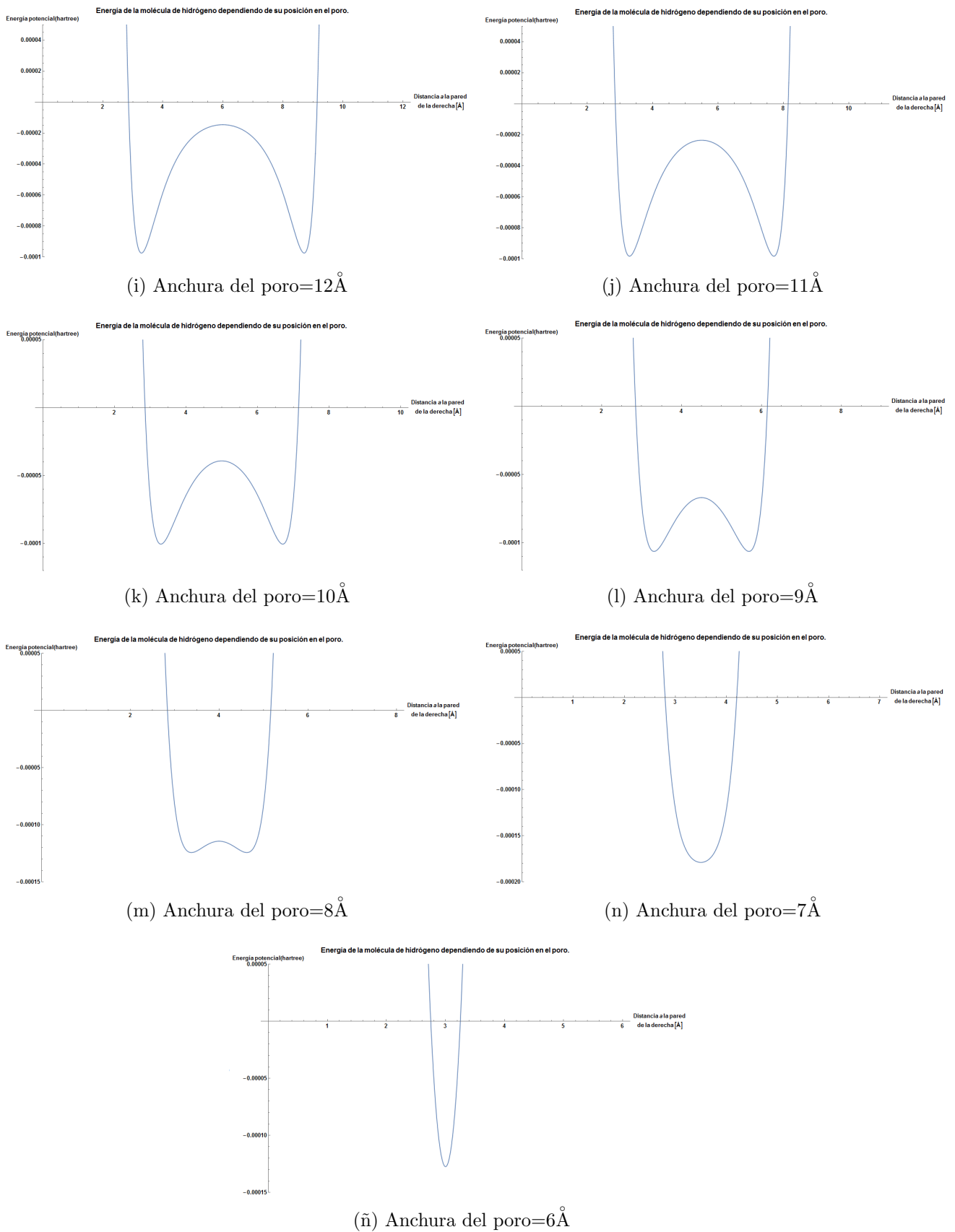


Figura 4.3: Representación del potencial a lo largo del poro para distintas anchuras del mismo.

Podemos asumir que la distribución de moléculas de hidrógeno de la fase fisisorbida en el poro es la imagen especular de estas gráficas. Donde menor sea el potencial, mayor número de

moléculas de hidrógeno se espera que haya.

Cuando tenemos un poro de anchura igual a 20\AA , tenemos dos mínimos perfectamente localizados, separados por una zona en la que el potencial es prácticamente nulo. Los mínimos están situados a $3,3\text{\AA}$ de distancia de las paredes y el valor que toma la energía en estos mínimos es igual a -0.0001 hartrees. Si analizamos donde se colocarán las moléculas de hidrógeno en un poro con esta anchura, es lógico pensar que tendremos una gran cantidad de moléculas en los lugares donde están situados los mínimos del potencial total. Por tanto, podemos concluir que tendremos colocadas las moléculas de hidrógeno, mayoritariamente, a $3,3\text{\AA}$ de las paredes para un poro de 20\AA .

Conforme vamos reduciendo la anchura del poro, se observa que el valor del potencial al que se ve sometido la molécula de hidrógeno en la región comprendida entre los dos mínimos va haciéndose más pequeño. Esto es debido a la forma característica de los potenciales del tipo Lennard-Jones. Al ir reduciendo la anchura del poro, el potencial de una pared no se hace cero antes de que el potencial de la otra pared comience a notarse. Por tanto, el valor de ambos potenciales se suma, con lo que se obtiene que el potencial en la región entre los mínimos va disminuyendo.

Esto supone un cambio en la distribución de las moléculas en el poro. En el caso en que la anchura del poro medía 20\AA , el valor del potencial en los mínimos era muy inferior al valor del potencial en la región que separaba ambos mínimos, por lo que las moléculas de hidrógeno se situaban en las zonas de los mínimos de potencial. Si al reducir la anchura del poro la región situada entre los mínimos del potencial comienza a reducir su energía, la diferencia de energía respecto a los mínimos del potencial también irá disminuyendo. Con lo que es lógico pensar que conforme disminuimos la anchura del poro, las moléculas de hidrógeno no se colocarán de forma tan clara en las zonas donde tenemos los mínimos del potencial total, sino que también pueden colocarse en la región que hay entre dichos mínimos. Además, aunque esto no está incluido en el cálculo del potencial que hemos representado, si tenemos varias moléculas de hidrógeno en la misma región (en un mínimo, por ejemplo), estas se repelerán entre sí, por lo que cuanto menor sea la diferencia de energía entre los mínimos y la región que los separa más moléculas de hidrógeno se colocarán en esta zona. Esto no quiere decir que pasemos a tener una distribución uniforme de las moléculas de hidrógeno en todo el poro. En los mínimos seguirá habiendo más concentración de moléculas de H_2 , pero la diferencia de concentración respecto al resto del poro irá disminuyendo al reducir la anchura del poro.

Por lo tanto, conforme vamos reduciendo la distancia entre las paredes también se reduce la energía de la zona que separa ambos mínimos. Si lo acercamos la cantidad adecuada llegaremos a un punto donde esta zona tendrá aproximadamente la misma energía que los mínimos. Esto es lo que se ve en la imagen (m), cuando la anchura del poro vale 8\AA . Para esta anchura los mínimos comienzan a confundirse entre ellos. Y para la siguiente gráfica, realizada para una anchura igual a 7\AA , lo que vemos es que sólo tenemos un mínimo pero que su energía es casi el doble de la energía de los mínimos que teníamos al comienzo, cuando la anchura era 20\AA , tal y como esperábamos. Esto ocurre porque el mínimo de potencial debido a la pared de la derecha y de la izquierda coinciden aproximadamente en el mismo punto y se suman, dando lugar al doble del valor de la energía del potencial total. Para esta anchura de celda, todas las moléculas de hidrógeno estarán situadas en ese mínimo. Si seguimos reduciendo la distancia entre las paredes del poro vemos que el mínimo de potencial empieza a aumentar en energía. El pozo más profundo se observará para un poro de $7,16\text{\AA}$ de anchura.

Capítulo 5

Resultados obtenidos y conclusiones

5.1. Capacidades gravimétricas en función de la presión y la temperatura, para un tamaño fijo del poro

5.1.1. Capacidades gravimétricas de un poro de 12\AA

Se trabajará con un poro de anchura igual a 12\AA y se mantendrá constante para toda la simulación. La finalidad de este apartado es estudiar como varía la capacidad gravimétrica del poro con la presión y la temperatura a la que están las moléculas de hidrógeno en su interior. Las temperaturas que vamos a evaluar serán $273.15\text{K}(0^\circ\text{C})$ y $298.15\text{K}(25^\circ\text{C})$, y para cada una de ellas evaluaremos qué valores toma la capacidad gravimétrica para presiones comprendidas entre 0.5 y 60 MPa. Para este cálculo se realizarán 200.000 iteraciones para cada presión y temperatura.

Para obtener medidas útiles de las propiedades que deseamos obtener, no podemos tener en cuenta las medidas obtenidas desde la primera iteración, ya que el sistema necesita llegar a su posición de “equilibrio”. Hablamos de “equilibrio” porque en realidad nunca se alcanza el equilibrio en el sentido de situación que no cambia, sino que nuestro sistema oscila en torno a la posición de equilibrio debido a la naturaleza estadística que le confiere el método de Monte Carlo. Esta idea queda expresada perfectamente en la siguiente gráfica.

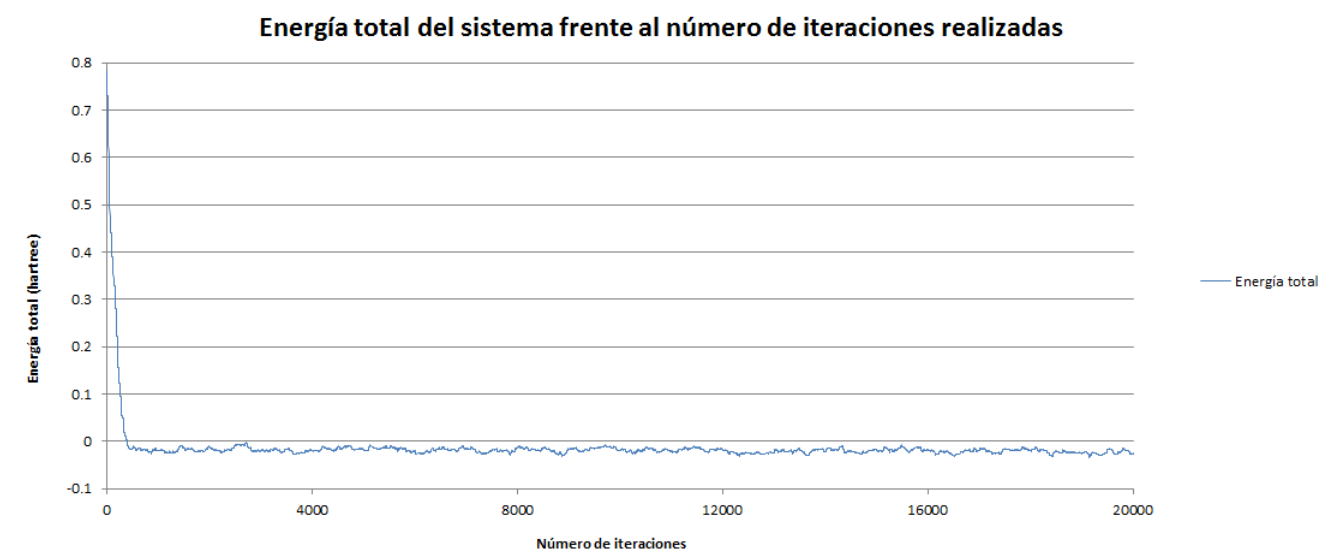


Figura 5.1: Energía total del sistema frente al número de iteraciones realizado para un poro de $7,5\text{\AA}$ de ancho a 273.15K y 10 MPa .

En esta gráfica se ve la variación de la energía total del sistema conforme van pasando las iteraciones. En las primeras iteraciones la energía del sistema varía mucho, hasta que llega al “equilibrio” aproximadamente en la iteración 1000. A partir de esa iteración la energía total del sistema varía poco y se limita a oscilar en torno al valor del equilibrio. Para asegurar que las medidas tomadas sean correctas, dejaremos 5000 iteraciones para que el sistema se establezca y alcance el “equilibrio”. A partir de la iteración 5000 tiene sentido calcular la capacidad gravimétrica y cualquier otra propiedad. La capacidad gravimétrica es el promedio de las capacidades gravimétricas calculadas después de 5000 iteraciones. Para minimizar las correlaciones entre los resultados de las iteraciones del método Monte Carlo-Metrópolis, se calculan las capacidades cada n iteraciones ($n=1000$ iteraciones para nuestro caso) y no con todas las iteraciones. Estas capacidades medidas y calculadas cada n iteraciones son las que se utilizan para calcular el promedio.

La capacidad gravimétrica del poro para las temperaturas de 273.15K y de 298.15K y para un poro de 12\AA de anchura tiene el siguiente comportamiento en función de la presión:

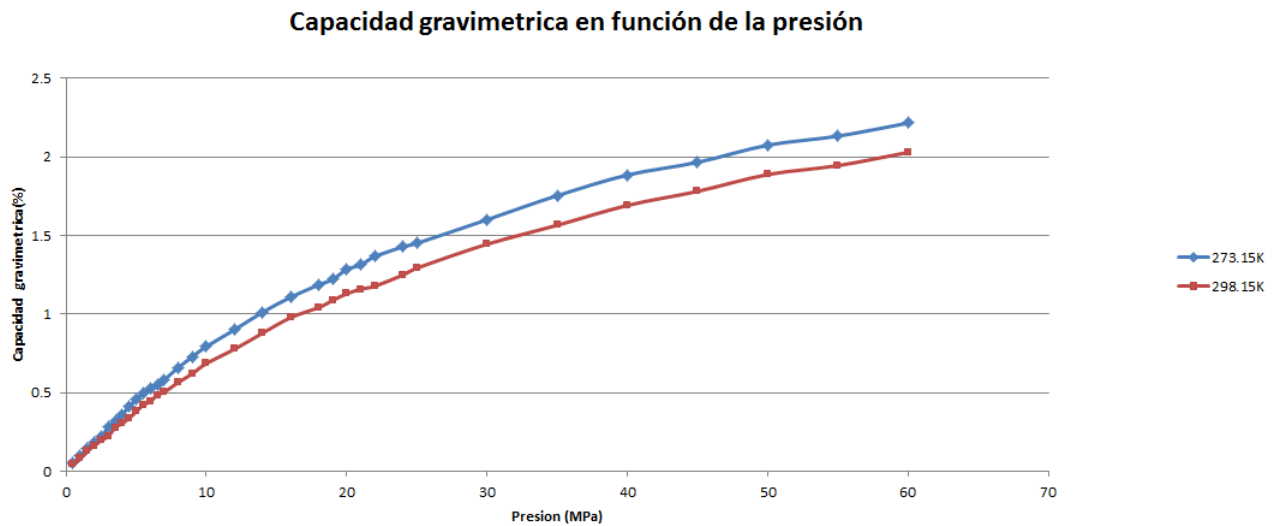


Figura 5.2: Capacidad gravimétrica a dos temperaturas en función de la presión.

Se pueden observar las siguientes características de la capacidad gravimétrica en esta gráfica:

1. La capacidad gravimétrica del poro aumenta con la presión y disminuye con la temperatura.

Este comportamiento es lógico, ya que mayor presión se corresponde con un mayor número de moléculas de H_2 en el sistema, lo que se traduce en una mayor capacidad gravimétrica del poro.

Por otra parte, cuanto mayor sea la temperatura mayor será la energía cinética de las moléculas de H_2 . Esto se traduce en que para igual presión, entrarán menos moléculas en el poro cuanto mayor sea la temperatura.

2. Para bajas presiones (entre 0 y 10 MPa aproximadamente), ambas gráficas prácticamente se superponen, pero cuando va aumentando la presión ambas gráficas van separándose.

Esto se debe a que, recordando brevemente lo explicado en la sección 2.3.1, existe una fase fisisorbida y otra sólo comprimida. La fase fisisorbida es aquella que debido a interacciones con las paredes del poro se queda débilmente ligada a ellas, mientras que la fase comprimida está formada por las moléculas de H_2 acumuladas en el depósito simplemente por presión, sin que interactúen con las paredes.

La fase fisisorbida depende de la temperatura, ya que a mayor temperatura mayor energía de las moléculas de H_2 y más difícil será que se adsorban a la pared del poro. La capacidad gravimétrica a bajas presiones se explica por la fase fisisorbida. La diferencia de temperatura es pequeña entre ambas simulaciones (273.15K y 298.15K) por lo que la fase fisisorbida, aunque mayor para $T=273.15K$, es similar para ambas temperaturas.

Si ahora calculamos el número de moléculas de H_2 que tenemos en promedio dentro del poro, podremos compararlo con los resultados que nos proporcionaba la aproximación del gas ideal.

P(MPa)	Molécs H_2	Capac. grav.(%)
0.5	0 molecs H_2	0 %
1	1 molecs H_2	0.065 %
1.5	2 molecs H_2	0.065 %
2	2 molecs H_2	0.131 %
2.5	3 molecs H_2	0.131 %
3	4 molecs H_2	0.196 %
3.5	4 molecs H_2	0.196 %
4	5 molecs H_2	0.262 %
4.5	6 molecs H_2	0.262 %
5	7 molecs H_2	0.327 %
5.5	7 molecs H_2	0.327 %
6	8 molecs H_2	0.392 %
6.5	8 molecs H_2	0.392 %
7	8 molecs H_2	0.457 %
8	10 molecs H_2	0.522 %
9	11 molecs H_2	0.587 %
10	12 molecs H_2	0.651 %
12	13 molecs H_2	0.781 %
14	15 molecs H_2	0.909 %
16	17 molecs H_2	1.102 %
18	18 molecs H_2	1.230 %
19	18 molecs H_2	1.294 %
20	19 molecs H_2	1.358 %
21	20 molecs H_2	1.422 %
22	21 molecs H_2	1.486 %
24	22 molecs H_2	1.613 %
25	22 molecs H_2	1.676 %

Cuadro 5.1: T=273.15K

P(MPa)	Molécs H_2	Capac. grav.(%)
0.5	0 molecs H_2	0 %
1	1 molecs H_2	0 %
1.5	1 molecs H_2	0.065 %
2	2 molecs H_2	0.065 %
2.5	3 molecs H_2	0.131 %
3	3 molecs H_2	0.131 %
3.5	4 molecs H_2	0.196 %
4	4 molecs H_2	0.196 %
4.5	5 molecs H_2	0.262 %
5	5 molecs H_2	0.262 %
5.5	6 molecs H_2	0.327 %
6	6 molecs H_2	0.327 %
6.5	7 molecs H_2	0.392 %
7	7 molecs H_2	0.392 %
8	8 molecs H_2	0.457 %
9	9 molecs H_2	0.522 %
10	10 molecs H_2	0.587 %
12	11 molecs H_2	0.716 %
14	13 molecs H_2	0.845 %
16	15 molecs H_2	0.974 %
18	16 molecs H_2	1.102 %
19	16 molecs H_2	1.166 %
20	17 molecs H_2	1.23 %
21	17 molecs H_2	1.294 %
22	18 molecs H_2	1.358 %
24	19 molecs H_2	1.486 %
25	19 molecs H_2	1.549 %

Cuadro 5.2: T=298.15K

Si comparamos las dos tablas[4.1] y [4.2], vemos que ocurre lo descrito en el punto 2. Para bajas presiones ($P \leq 10MPa$) el número de moléculas de H_2 en el interior de nuestro poro es mayor que para el caso del gas ideal ya que el gas ideal no tiene en cuenta las moléculas fisisorbidas, que son importantes a bajas presiones. En cambio, en cuanto la presión comienza a aumentar, la fase fisisorbida satura y pierde importancia frente a la fase comprimida, que es la única de la que da cuenta el gas ideal. Por eso, para altas presiones nos quedan más moléculas en el caso ideal que en la simulación.

5.2. Capacidades gravimétricas en función de la anchura del poro

En esta sección calcularemos la capacidad gravimétrica para distintas anchuras del poro, dejando fijas la presión y la temperatura. Como se dibujó en la figura [4.3], el potencial dentro del poro cambia debido a la distancia entre las paredes o anchura del pozo. Para estas simulaciones se han realizado un millón de iteraciones para cada presión y temperatura.

En la siguiente gráfica hemos representado la capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro para T=273.15K y P=3 P=10 MPa que hemos obtenido en las simulaciones de

Monte Carlo-Metrópolis.

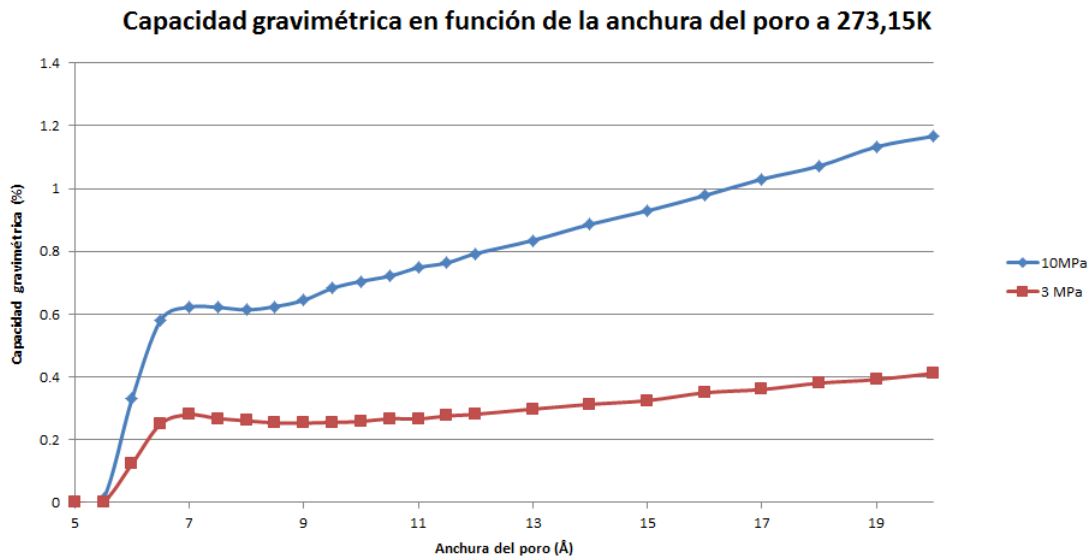


Figura 5.3: Capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro para $P=3$ y $P=10$ MPa y $T=273.15$ K.

Como se puede ver, la presión influye en gran medida sobre la capacidad gravimétrica, ya que, para igual temperatura, tendremos más moléculas almacenadas en el poro cuanto mayor sea la presión.

De esta gráfica se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Para una anchura de aproximadamente 7Å tenemos un máximo local. Este máximo se debe a que el pozo de potencial tiene su mayor profundidad para un poro de $7,16\text{Å}$ de ancho. Al tener presión y temperatura distintas de cero, este máximo se desplaza respecto al valor teórico. Como la fase fisisorbida depende del potencial que tenemos en el pozo, ya que es lo que va a determinar cuando una molécula se fisisorbe, podemos afirmar que ese máximo se debe a la fase fisisorbida.
2. Conforme va creciendo el tamaño del poro el potencial va cambiando, como se vio en la figura [4.3], pasando de tener un solo mínimo muy profundo a tener dos mínimos la mitad de profundos. Debido a esto, la masa de la fase fisisorbida va disminuyendo conforme se aumenta el tamaño de la celda más allá de $7,16\text{Å}$. En cambio, la masa de la fase comprimida aumenta, ya que cuanto más grande sea el poro más moléculas entrarán. Por tanto, en la región de anchuras mayores que $7 - 8\text{Å}$, la fase comprimida es la que domina la capacidad gravimétrica.

Veamos ahora como varía la capacidad gravimétrica con la anchura para una temperatura superior, 298.15 K. En teoría, el número de moléculas encerradas en el poro será menor que para el caso de 273.15 K, lo que supondrá una menor capacidad gravimétrica de nuestro poro. Por otra parte, como las moléculas tienen más energía térmica, habrá menos moléculas fisisorbidas, ya que se escaparán del potencial generado por las paredes y habrá menos moléculas comprimidas. Los resultados de la simulación nos dan lo siguiente:

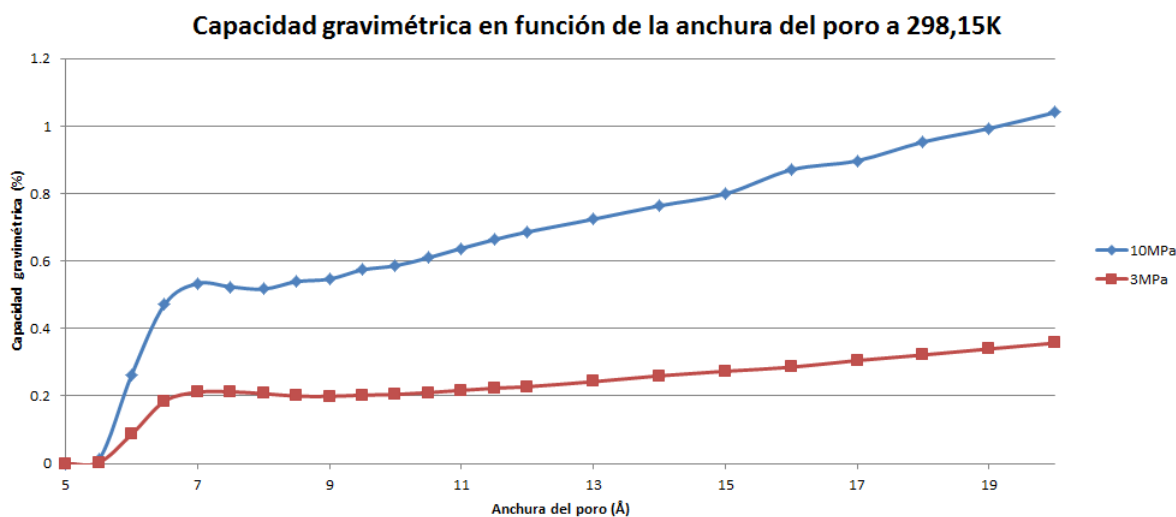


Figura 5.4: Capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro para $P=3$ y $P=10$ MPa y $T=298.15$ K.

Comparando las gráficas para $T=273.15$ K y $T=298.15$ K vemos que, efectivamente, la capacidad gravimétrica es menor que en el caso de $T=273.15$ K para cualquier anchura del poro. También vemos que el máximo local que se debe a la fase fisisorbida es menos pronunciado para $T=298.15$ K.

5.3. Distribución de las moléculas de hidrógeno dentro del poro

En la sección 4.2.1 estudiamos la distribución aproximada de las moléculas de H_2 dentro del poro. Ahora vamos a ver si aquellas estimaciones se cumplen, comparándolas con las simulaciones realizadas.

Para poder hacer una gráfica del número de moléculas en función de la posición en el poro, es necesario tener un número suficientemente elevado de moléculas. Por tanto, haremos la simulación a $T=273.15$ K y $P=60$ MPa para tener un número suficiente de moléculas dentro del poro. Estudiaremos los poros de 20, 9, 7.16 y 6Å de anchura. Vayamos de menor a mayor anchura del poro:

Distribución de moléculas de hidrógeno para el poro de 6Å

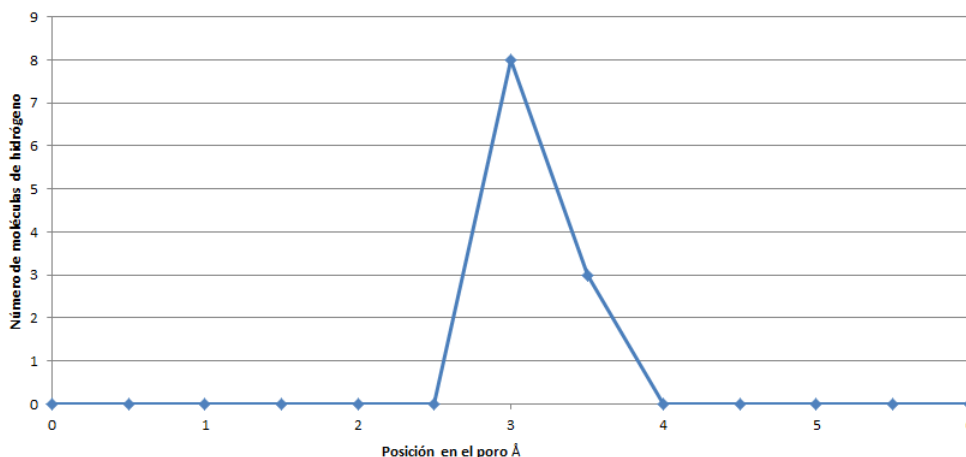


Figura 5.5: Distribución de las moléculas en el poro de 6Å

La distribución para el poro de 6Å es un reflejo del potencial de Lennard-Jones que representamos en la sección 4.2.1: Hay un único pozo de potencial y todas las moléculas están dentro de ese pozo.

Veamos ahora el caso de un poro de 7.16Å de anchura:

Distribución de moléculas de hidrógeno para el poro de 7,16Å

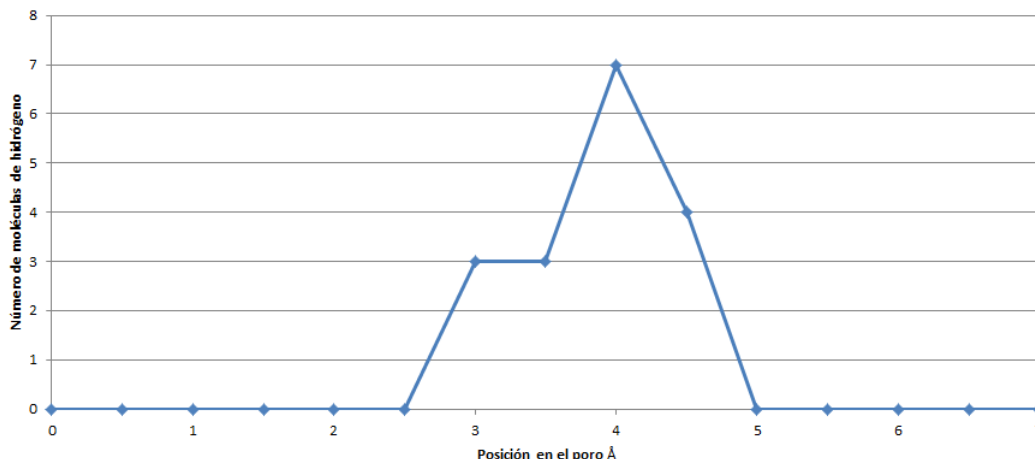


Figura 5.6: Distribución de las moléculas en el poro de 7.16Å

Lo que vemos es que seguimos teniendo un único poro, tal como nos indicaba el potencial Lennard-Jones representado en la sección 4.2.1 para esta anchura, y que todas las moléculas están situadas dentro de él. Para esta anchura se corresponde el mayor número de moléculas de hidrógeno almacenadas en fase fisisorbida.

Veamos qué sucede cuando aumentamos la distancia entre las paredes hasta 9Å. Ahora la fase comprimida comienza a tener relevancia, pero las moléculas se colocan siguiendo la forma del potencial dibujado en la sección 4.2.1 para la anchura de 9Å.

Distribución de las moléculas de hidrógeno en un poro de 9Å

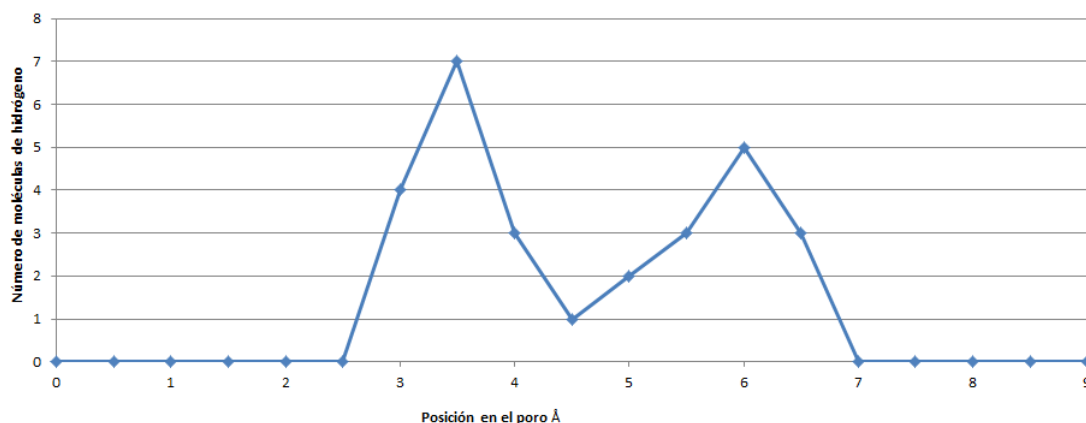


Figura 5.7: Distribución de las moléculas en el poro de 9Å

Como se puede ver en la gráfica, las moléculas se colocan mayoritariamente en dos regiones situadas aproximadamente a 3Å de las paredes. Estas regiones se corresponden con los mínimos del potencial dibujado en la sección 4.2.1.

Por último, veremos la distribución de moléculas de hidrógeno para el poro de 20Å de anchura.

Distribución de las moléculas de hidrógeno en un poro de 20Å

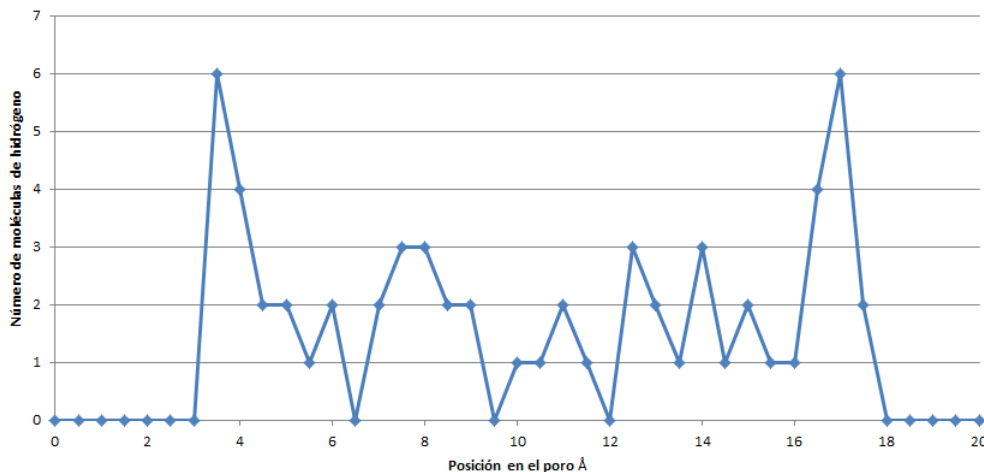


Figura 5.8: Distribución de las moléculas en el poro de 20Å

Vemos que las moléculas se colocan principalmente a una distancia de 3Å de las paredes, que se corresponde con la distancia a la que se encuentran los pozos de potencial. También se pueden ver moléculas de hidrógeno en la zona que separa los dos pozos. Esto se debe a que el número de moléculas de la fase comprimida es superior al número de moléculas de la fase fisisorbida, ya que estamos trabajando con una presión de 60 MPa y el volumen de la celda es grande comparado con las anchuras anteriores. Como la posición de las moléculas de la fase comprimida no depende del valor del potencial, tenemos un “fondo” de moléculas de hidrógeno distribuidas uniformemente por toda la anchura del poro. No obstante, se ve que la concentración de moléculas de H_2 en las regiones en que se encuentran los mínimos de potencial es

mucho mayor que en el resto del poro.

Podemos concluir que la estimación que realizamos en el apartado 4.2.1 es bastante razonable, ya que la distribución de moléculas dentro del pozo, que viene determinada por la forma del potencial para cada anchura del poro, se corresponde bastante bien con los resultados de las simulaciones realizadas.

5.4. Capacidad gravimétrica y distribución de las moléculas de H_2 en un poro de 7.16\AA para distintas presiones y temperaturas

Por último, vamos a comparar la capacidad gravimétrica de este poro para distintas temperaturas y presiones. Las temperaturas a las que vamos a evaluar la capacidad gravimétrica son 273.15K y 298.15K . Por otra parte, las presiones usadas serán 60 y 120 MPa, que luego podremos usar para hallar la distribución de moléculas dentro del poro, ya que estas presiones nos darán un número suficiente de moléculas almacenadas para visualizarlas en las gráficas.

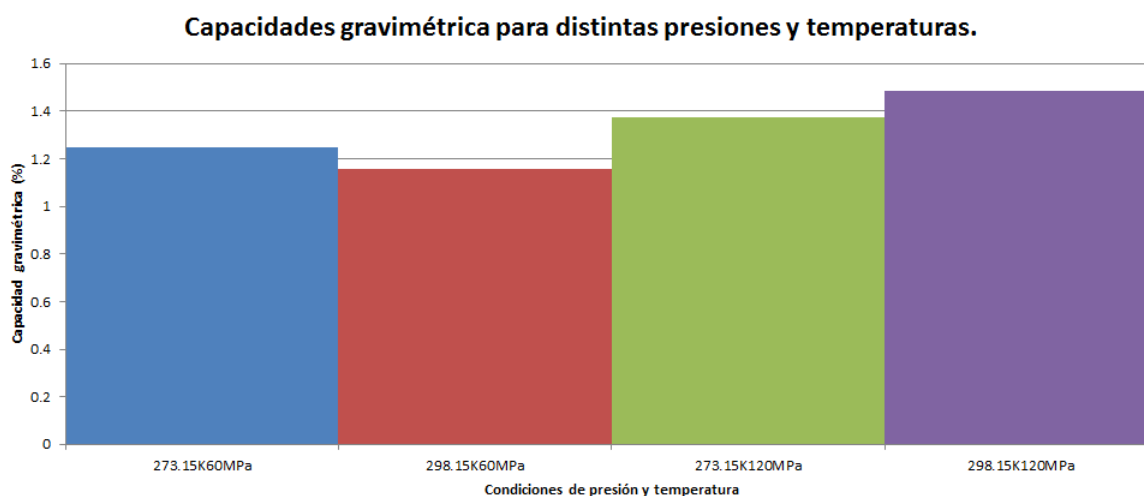


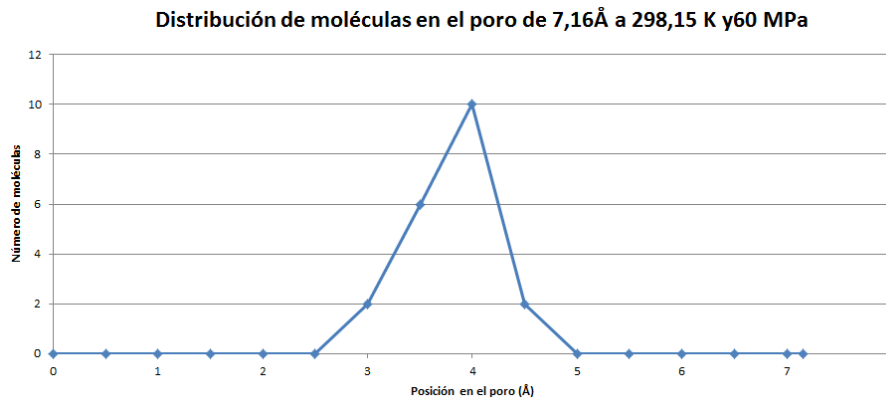
Figura 5.9: Capacidad gravimétrica del poro de 7.16\AA para distintas presiones y temperaturas.

Vemos que cuanto mayor sea la presión y menor sea la temperatura, mayor será la capacidad gravimétrica del poro, es decir, tiene el mismo comportamiento que el poro de 12\AA estudiado en la sección 5.1.1.

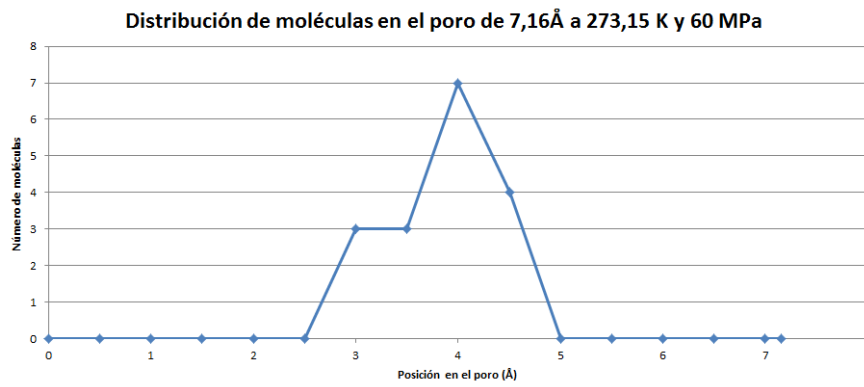
Ahora vamos a representar en este último apartado la distribución de las moléculas de H_2 en el poro para distintas presiones y temperaturas. Usaremos las mismas presiones y temperaturas que en el apartado anterior, ya que nos garantiza tener un número suficiente de moléculas.

Obtenemos lo siguiente:

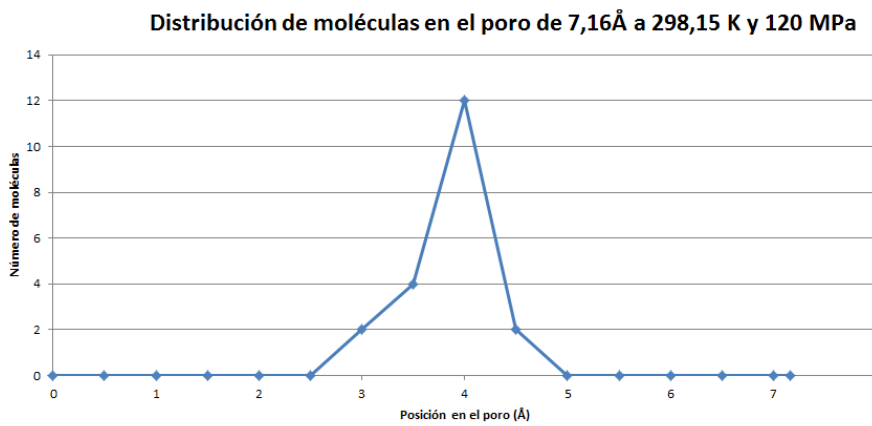
5.4. CAPACIDAD GRAVIMÉTRICA Y DISTRIBUCIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE H_2 EN UN PORO DE ANCHURA 7,16 Å



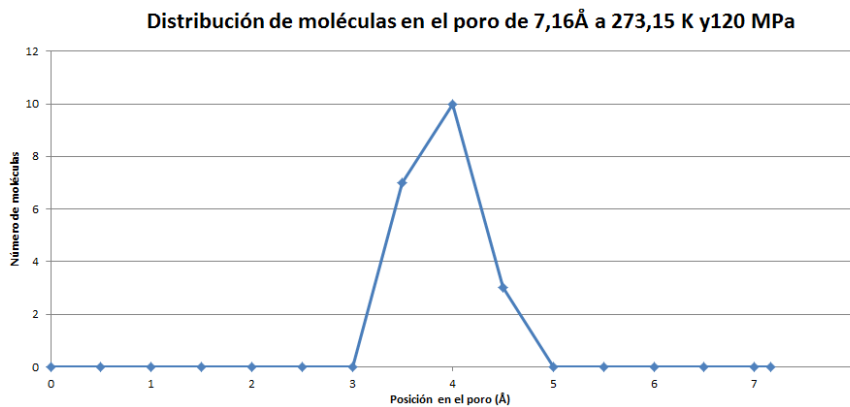
(a) Distribución de moléculas con $T=298.15K$ y $P=60$ MPa



(b) Distribución de moléculas con $T=273.15K$ y $P=60$ MPa



(c) Distribución de moléculas con $T=298.15K$ y $P=120$ MPa



(d) Distribución de moléculas con $T=273.15K$ y $P=120$ MPa

Figura 5.10: Distribución de las moléculas de H_2 en un poro de 7,16Å de anchura.

En las gráficas vemos cómo la distribución de las moléculas tiene la misma forma para todas las temperaturas y presiones, como era de esperar. Las diferencias entre el número de moléculas almacenado en cada caso se debe al número de moléculas de H_2 que entran en el poro para esas condiciones de presión y temperatura, así, para $T=298.15K$ y $P=3MPa$ tendremos el menor número de moléculas dentro del poro y para $T=273.15K$ y $P=10MPa$ tendremos el número máximo.

Capítulo 6

Desarrollo futuro de este TFG

Sobre este trabajo de fin de grado se pueden basar futuros estudios que se centren en los siguientes aspectos que no ha dado tiempo a estudiar en este trabajo:

1. Optimización del programa realizado: Optimizar el código para que su ejecución sea más rápida y poder realizar así un mayor número de iteraciones en menor tiempo.
2. Separación de la fase comprimida y de la fase fisisorbida: A la hora de hacer los gráficos, no se han separado las moléculas que forman la fase fisisorbida de las moléculas que forman la fase comprimida. Lo que hemos representado es la suma del comportamiento de ambas fases, por lo que no se llega a ver claramente cuándo satura la fase fisisorbida al aumentar la presión y cuándo la fase comprimida empieza a ganar importancia.
3. Poros con otras geometrías: Además de considerar un poro de paredes plano-paralelas, se pueden estudiar poros con otras geometrías: Cilíndrica (nanotubos de carbono), esférica (fullerenos) o incluso optimizar la geometría para obtener una mayor capacidad gravimétrica.
4. Estudiar la fiabilidad del método Monte Carlo: Esto supone calcular el error de los resultados obtenidos y la precisión del método Monte Carlo, así como la calidad de la simulación y la eficiencia de la misma.

Capítulo 7

Bibliografía.

1. Iván Cabria, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid, *Simulaciones de Montecarlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos*
2. Iván Cabria, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid, *Una economía basada en el hidrógeno*
3. Luis Molina e Iván Cabria, Universidad de Valladolid, *Capítulo 8: Métodos de Monte Carlo*
4. M. Rzepka* and P. Lamp y M. A. de la Casa-Lillo, *Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes*
5. José Ignacio Illana, Departamento de Física Teórica y del Cosmos, Universidad de Granada, *Métodos Monte Carlo*
6. Fúnez Guerra, C., Almansa Rodríguez, E. y Fuentes Ferrera, D., *El hidrógeno: vector energético del futuro.*
7. Clara Fernandez-Bolaños Badía, Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro: *3.2 Almacenamiento del hidrógeno.*
8. Philip Parill, National Renewable Energy Laboratory, *Hydrogen Sorbent Measurement Qualification and Characterization*
9. H2 Technology Consulting, LLC, *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*
10. *TEMA 4. Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad.* Disponible en:
<http://www.uco.es/iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>
11. <http://cienciaybiologia.com/los-beneficios-y-efectos-secundarios-de-la-espirlulina/>
12. IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía), *Biomasa: Gasificación.* Disponible en:
http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10737_Biomasa_gasificacion_07_d2adcf3b.pdf
13. M^a José Montes, A.Abánades, J.M.Martínez-Val, Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible, FFII Grupo de Termotecnia, ETSII-UPM, *Producción de hidrógeno a partir de energía.* Disponible en: <http://www.energiasostenible.net/DVD/H2solar.pdf>
14. *Electrólisis.* Disponible en <https://es.wikipedia.org/wiki/Electr%C3%B3lisis>

15. Jose Luis G. Fierro, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), *El hidrógeno: metodologías de producción*. Disponible en :
http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion
16. *Producción de hidrógeno*. Disponible en:
https://es.wikipedia.org/wiki/Producci%C3%B3n_de_hidr%C3%B3geno
17. *Gasolina*. Disponible en:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Gasolina>
18. *Así es el Opel Astra 2016*. Disponible en:
<http://www.autofacil.es/opel/astra/2015/12/22/opel-astra-2016/29640.html>
19. María Esther Guervós Sánchez, *Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno*. Diponible en: <http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf>
20. *Almacenamiento de H₂*. Disponible en:
<http://www.pilasde.com/tecnologia-del-hidrogeno/almacenamientgo-h2>
21. *Vehículos de Hidrógeno*. Disponible en:
<http://www.aficionadosalamecanica.net/motores-hidrogeno.htm>
22. *Pila de combustible* https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible
23. Huizar Perez, Montes Tenorio, Ochoa Guzmán, Villar Flores; *Método de Monte Carlo*. Disponible en:
<http://es.slideshare.net/krizx/metodo-montecarlo>
24. *Método de Monte Carlo*. Disponible en:
https://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo_de_Montecarlo
25. *Monte Carlo Simulation Provides Advantages in Six Sigma*. Disponible en:
<https://blog.palisade.com/2008/12/29/monte-carlo-simulation-provides-advantages-in-six-sigma-v1/>
26. Germán Fernández, *Macroestado y microestado*. Disponible en:
<http://www.quimicafisica.com/macroestado-microestado.html>
27. Capítulo 6. *El ensamble canónico*. Disponible en:
http://www.famaf.unc.edu.ar/cannas/Notas_TermoII/Notas-TermoII-2010-6.pdf
28. G.NAVASCUES. *Distribución gran canónica y otras distribuciones*. Disponible en:
https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/gnavascu/Estadistica/5_ALUMNOS_GranCanonico_y_otras_distribuciones.pdf
29. *Colectividad macrocanónica*. Disponible en:
https://es.wikipedia.org/wiki/Colectividad_macrocan%C3%B3nica