



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

### **Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de Hidrógeno en nanoporos de carbono**

*Autor: Víctor San José Arranz*

*Tutor/es: Iván Cabria*

# Indice

<b>1. Introducción y objetivos.</b>	4
• 1.1 Introducción: Una economía basada en el hidrógeno.	4
• 1.2 Objetivos del TFG.	6
<b>2. Los cuatro pilares de la economía.</b>	7
• 2.1 Producción de hidrógeno.	7
• 2.1.1 Métodos más comunes.	7
• 2.1.2 Métodos de obtención renovables.	9
• 2.2 Almacenamiento de hidrógeno.	10
• 2.2.1 Tipos de almacenamiento.	10
• 2.2.2 Fisisorción de hidrógeno.	12
• 2.2.3 Ventajas del almacenamiento de hidrógeno frente a la electricidad.	13
• 2.2.4 Objetivos DOE.	13
• 2.2.5 Objetivos DOE corregidos.	15
• 2.3 El uso del hidrógeno: La celda de hidrógeno.	17
• 2.3.1 Breve historia de la celda de hidrógeno.	17
• 2.3.2 Funcionamiento de la celda de hidrógeno.	17
• 2.4 Distribución del hidrógeno.	19
• 2.5 Las ventajas y desventajas del hidrógeno frente a otros combustibles	20
• 2.6 Solución a corto plazo para una economía-transporte del hidrógeno.	21
• 2.7 Comparación del coche de hidrógeno con el resto de tecnologías del automóvil.	22
<b>3. Métodos de Montecarlo.</b>	23
• 3.1 Origen de los métodos de Montecarlo	23
• 3.2 El método	24
• 3.3 Algoritmo de metrópolis.	25
• 3.4 Criterio de metrópolis.	26
• 3.5 Energía de interacción del sistema: Potencial de Lennard-Jones.	28
• 3.6 Implementación en del método.	31
• 3.6.1 Conjunto canónico.	31
• 3.6.2 Conjunto gran canónico.	32
• 3.6.3 Memoria dinámica.	34
• 3.6.4 Estimación del numero de moléculas.	35
<b>4. Representación gráfica del sistema.</b>	38
<b>5. Resultados y conclusiones de las simulaciones.</b>	40
• 5.1 Capacidad gravimétrica en función de la presión.	41
• 5.2 Capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro.	43
<b>6. Bibliografía.</b>	46

# Resumen

En este trabajo de fin de grado se ha implementado un programa en lenguaje C que simula el almacenamiento de Hidrógeno en materiales nanoporosos.

El tipo de almacenamiento desarrollado es conocido como fisisorción de hidrógeno, es un tipo de almacenamiento On-board para el coche de hidrógeno.

El material donde se ha simulado el almacenamiento de hidrógeno consiste en un poro plano-paralelo o slit poro: Dos láminas plano paralelas de grafeno, separadas una distancia  $d$ . Las moléculas de hidrógeno se encuentran entre estas láminas. La representación gráfica de este sistema se ha realizado mediante el software Xmakemol.

El trabajo tiene que ver con una posible una economía basada en el hidrógeno. Dentro de este trabajo se ha realizado un breve desarrollo teórico de esta economía y se ha comparado el coche de hidrógeno con el resto de tecnologías automovilísticas: Diesel, gasolina, motor eléctrico, gas, etc.

Dentro del programa se ha desarrollado un algoritmo de metrópolis para regir la evolución hacia el equilibrio del sistema, describiendo el sistema como un conjunto gran canónico, los potenciales entre moléculas y átomos han sido descritos por potenciales de Lennard-Jones.

Nuestro foco de estudio ha sido la capacidad gravimétrica del sistema. Hemos visto como cambia su valor a través de magnitudes de las que depende como temperatura, presión y distancia entre las láminas de carbono, así como analizado las diferentes fases del hidrógeno que tiene el sistema: Fase comprimida y fase fisisorbida. Interpretando el origen físico con estas variables.

# Capítulo 1

## Introducción y objetivos

### 1.1 Introducción: Una económica basada en el hidrógeno.

Nuestras sociedades actuales y su enorme desarrollo y crecimiento en los últimos siglos ha hecho que se requieran grandes cantidades de energía para mantener nuestro modo de vida.

El consumo energético medio diario de una persona es de unos 60 Kw/h, la energía media proveniente de los alimentos que consumimos necesaria para la supervivencia de una persona es de unas 2500 Kcal. Esto equivale a 2,91 kw/h, por lo que más del 95% de la energía total que utiliza una persona diariamente es utilizada para llevar a cabo su modo de vida.

Si quisiéramos extraer la energía eléctrica diaria que consume la población mundial un día de invierno (Era de 7250 millones el 28 de Julio de 2014) , mediante métodos renovables como placas fotovoltaicas, que tienen un factor de conversión del 12% en energía eléctrica sobre los 100 W/m<sup>2</sup> de energía solar que llegan a la superficie terrestre en promedio un día de invierno. Necesitaríamos unos 0,87 millones de km<sup>2</sup>, esto sería un poco menos del 10% de la superficie del desierto del Sahara (posee 9,4 millones de km<sup>2</sup>).

Como vemos las energías renovables pueden producir grandes cantidades de energía pero su principal problema es que producen poca energía en mucho tiempo, es decir, la potencia que necesitamos no es suficiente. Por ello aún no son utilizadas de forma masiva.

Una solución a este problema sería almacenar esta energía obtenida de fuentes renovables de forma que pueda ser liberada cuando se necesite en poco tiempo. Por lo que el principal problema que tenemos con las fuentes de energía renovables es **el almacenamiento**, el almacenamiento de electricidad es muy complicado.

Mientras tanto esta energía total que consumimos se extrae principalmente de fuentes de energía no renovables como el petróleo que nos dan gran cantidad de energía en poco tiempo.

El 40% de la energía total consumida se utiliza para el transporte y el otro 60% se emplea en la producción de energía eléctrica. La electricidad no es una fuente de energía, es un vector de la energía que se produce a partir de distintas fuentes de energía: fisión nuclear, hidroeléctrica, Térmica: Carbón, gas y otros combustibles fósiles y en menor medida por energías renovables como solar, eólica y biomasa.

La dependencia en España de los combustibles fósiles es del 70-80%. Esta economía actual basada en fuentes de energía no renovables no es sostenible y es muy **contaminante**.

Queda pues justificada la búsqueda de una economía alternativa a los combustibles fósiles: **Una economía basada en el hidrógeno**. Tema de estudio de este TFG.

Una economía basada en el hidrógeno sería una solución sostenible a largo plazo, produciría energía de manera totalmente limpia de dos formas: Por fusión de núcleos de hidrógeno (aún en desarrollo) y mediante la celda de hidrógeno.

La celda de hidrógeno se utilizaría en el transporte de automoción, sustituiría a la batería eléctrica en el coche eléctrico. La fusión nuclear se utilizaría para producir electricidad para otros usos. Existe una gran **complementariedad** entre ambas formas de producción de energía a través de la fusión nuclear se produciría hidrógeno por hidrólisis para las celdas de hidrógeno.

Esta economía es **sostenible** gracias a que esta basada en una fuente renovable y no contaminante.

El trabajo hecho en este TFG se centra en un transporte basado en la celda de hidrógeno y en su economía. Los cuatro aspectos fundamentales de esta economía para el transporte son: Producción, almacenamiento, uso y distribución del hidrógeno. De donde nos centraremos en la parte del almacenamiento, particularmente en el almacenamiento "**On board**", es el tipo de almacenamiento utilizado en automoción.

## Objetivos del TFG

Este trabajo se centrara en el calculo de la capacidad gravimétrica de nuestro sistema de almacenamiento de hidrógeno, se hará un estudio de esta variando diferentes parámetros, siempre buscando optimizar su valor. Se deben cumplir los siguientes objetivos:

1. Implementar en C, un programa que simule el comportamiento de las moléculas de hidrógeno dentro de un poro de carbono.
2. Utilizar un algoritmo de Montecarlo-Metrópolis para nuestras simulaciones.
3. Aplicar las condiciones de contorno periódicas para simular el comportamiento de las moléculas de Hidrógeno en un poro que se repite periódicamente en el plano XY.
4. Representar gráficamente los resultados obtenidos, mediante el programa Xmakemol.
5. Simular el conjunto gran canónico y obtener en las simulaciones la capacidad gravimétrica de los nanoporos en función de la presión, la temperatura y la anchura de los nanoporos.
6. Explicar el origen físico de las características de la capacidad gravimétrica de los nanoporos obtenidas en las simulaciones.

# Capítulo 2

## Los Cuatro pilares de la economía.

El hidrógeno al igual que la electricidad es un vector de la energía. A través de la pila de hidrógeno es posible extraer la energía almacenada en sus moléculas para ser después utilizada como energía eléctrica.

A continuación vamos a ver los cuatro pilares de la economía basada en el hidrógeno: La producción, el almacenamiento, el uso y la distribución. También veremos sus principales ventajas y desventajas frente a otros combustibles.

### 2.1 Producción de Hidrógeno

La mayor parte de su producción se debe a la transformación de gas natural en hidrógeno en la industria química para la producción de amoníaco y metanol y para el refinado de petróleo. Pero existen otras formas para obtener hidrógeno.

#### 2.1.1 Métodos más comunes de producción de hidrógeno

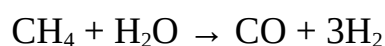
Destaca la reforma de gas natural en hidrógeno atmosférico, es necesario disponer de gas natural, fuente no renovable de energía, y aplicar electrolisis, la cual necesita energía eléctrica.

- **Reformado de hidrocarburos y metano**

Éste es el método actualmente utilizado para la producción industrial de hidrógeno, pues es el que menores costes económicos presenta.

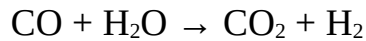
La utilización de gas natural es debida a que esta mayoritariamente compuesto de  $\text{CH}_4$ , este posee una buena relación de átomos de carbono e hidrógeno. Los productos de obtención de este método contienen subproductos como impurezas de azufre que se deben filtrar a la salida.

La reacción química que se produce para obtener el hidrógeno es la siguiente:



La reacción se da en presencia de un catalizador de níquel a altas presiones y temperaturas 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 donde ocurre el siguiente proceso químico:



Obtenemos dióxido de carbono, por lo que es necesario purificar los productos de esta reacción para obtener sólo el hidrógeno, que es lo que nos interesa.

En el gas natural los hidrocarburos gaseosos que se encuentran mezclados con el metano: Etano, propano, butano, etc. Se separan y se hacen pasar por una etapa previa de reformado, donde se convierten en una mezcla de CO y H<sub>2</sub> que es sumada al metano. Garantizando que en el reformador solo tenemos metano, CO<sup>2</sup> y H<sup>2</sup> lo que minimiza los residuos de carbono que se obtienen al final.

Gracias a su bajo impacto sobre el medio ambiente, Las empresas de automoción consideran su utilización para obtener el hidrógeno que se suministrara a la celda de hidrógeno que moverá el vehículo.

- **Hidrólisis del agua**

Gracias a una corriente eléctrica continua se puede separar el agua que es una sustancia polar en oxígeno e hidrógeno, esta corriente es aplicada sobre dos electrodos sumergidos en el agua destilada.

El hidrógeno se desplazara hasta el cátodo (El electrodo negativamente cargado) y el oxígeno aparecerá ánodo (El electrodo cargado positivamente) quedando pues separados.

Este método es el doble de caro que el del refinado de gas natural, la fuente de alimentación necesita una energía del orden de  $1,8 \times 10^7$  J por cada metro cúbico de hidrógeno que se produce. Es un método que no requiere grandes instalaciones al ser tan sencillo y que se utilizaría para producciones minoritarias de hidrógeno.



## 2.1.2 Métodos de obtención renovables

Aquí destacan los métodos de producción por biomasa y a partir de sistemas biológicos, estos últimos son los que tienen mayor proyección de futuro.

- **Biomasa celulósica**

Obtenemos  $H_2$  a partir de la en la gasificación de la biomasa. Esto equivale a un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en una atmósfera pobre en oxígeno donde se transformara la biomasa en un conjunto de gases de los cuales es posible obtener hidrógeno. Estos gases son pasados a un reformador como vimos en los métodos más comunes obteniendo finalmente hidrógeno. Las cenizas generadas (residuos de la reacción) pueden ser minimizados utilizando catalizadores que casi no interfieran en la producción del hidrógeno.

- **La producción biológica de hidrógeno**

Es energéticamente más eficiente y ambientalmente más amigable que la producción electroquímica y termoquímica. De manera natural, existen muchos microorganismos, fotosintéticos y fermentadores, que tienen la capacidad de producir hidrógeno. Las nitrogenasas y hidrogenasas son las enzimas responsables de dicha producción. Con la manipulación genética de las cianobacterias se ha mejorado la generación de hidrógeno.

Destacan el alga verde *Scenedesmus* y dentro del filo de las cianobacterias la *Spirulina* ambas producen hidrógeno por condiciones anaerobias (fermentación) y en ausencia de luz por lo que pueden producir tanto de día como de noche.

Haciendo un breve resumen, tenemos diferentes formas de producir hidrógeno el más utilizado es la reforma de gas natural por ser el menos costoso, pero existen como hemos visto suficientes métodos basados en recursos renovables, que deben mejorar y desarrollarse, pero que supondrían una total independencia de las fuentes de energía no renovables.

## 2.2 Almacenamiento de Hidrógeno

Pasamos pues al siguiente punto de nuestra economía del hidrógeno, una vez producido el hidrógeno por uno de los métodos descritos, nos encontramos con el problema de como almacenarlo. Pues bien existen dos formas de almacenamiento de hidrógeno:

### 2.2.1 Tipos de almacenamiento

- In situ, que es de manera fija, este tipo de almacenamiento no presenta ningún problema porque el deposito puede ser tan grande como se desee, este tipo de almacenamiento se usa en edificios para generar calor y electricidad.
- On-board, este tipo de almacenamiento es móvil, es el utilizado por el coche de hidrógeno. Este tipo de almacenamiento presenta el problema de que el espacio de la batería es finito, por lo que se deben desarrollar baterías capaces de almacenar el suficiente hidrógeno en un espacio limitado para que los vehículos de hidrógeno puedan tener la misma autonomía que los vehículos de gasolina.

Las dificultades al almacenarlo en un pequeño espacio aparecen debido a que la densidad del hidrógeno es muy baja y por lo tanto su nivel de densidad de energía ( $\text{J/m}^3$ ) es también muy bajo, pese a su alto nivel de energía específica  $120 \text{ MJ/Kg}$  comparándolo con la gasolina  $35 \text{ MJ/Kg}$ .

Ante estos inconvenientes se utilizan muy altas presiones para almacenarlo o licuándolo, pero es muy difícil convertir el hidrógeno gas en líquido necesita ser enfriado hasta unos  $22 \text{ Kelvins}$  e incluso en su forma líquida su densidad sigue siendo bastante baja  $71 \text{ Kg/m}^3$ .

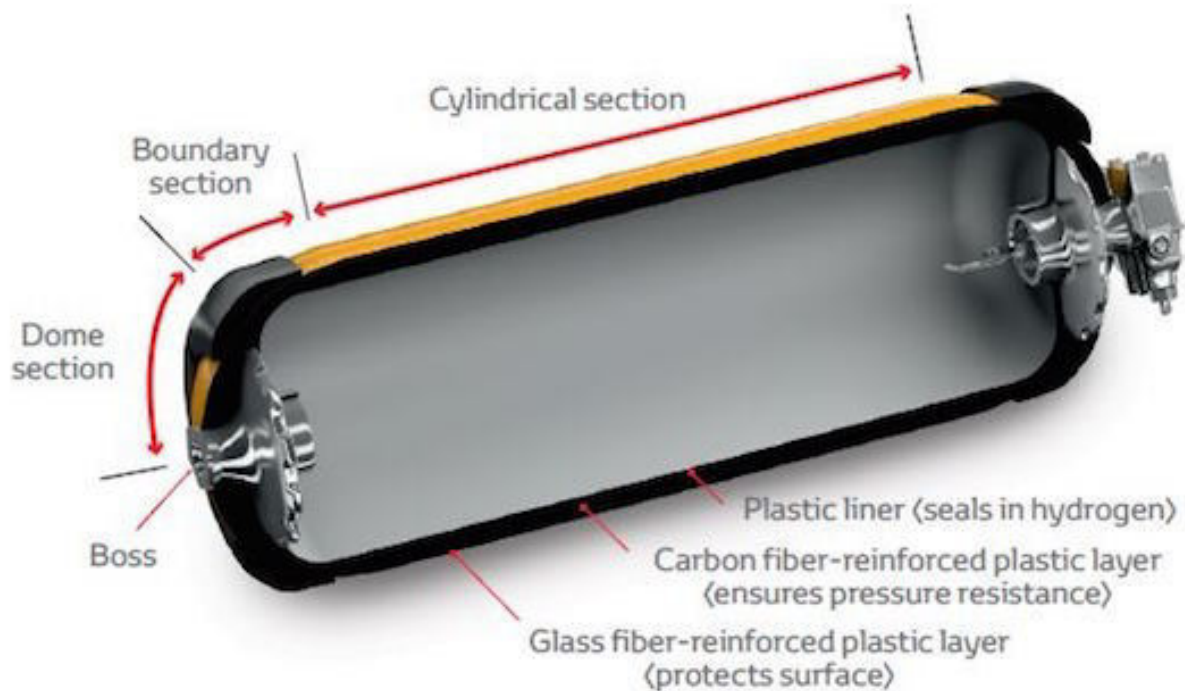


Imagen 2.1: Depósito de hidrógeno de alta presión del Toyota Mirai.

A parte de como gas comprimido o como líquido, también se pueden utilizar métodos químicos para su almacenamiento existen muchos compuestos químicos que pueden acumular cantidades relativamente grandes de hidrógeno. También tenemos el uso de hidroclouros metálicos este método es un tipo de quimisorción que consiste en utilizar aleaciones metálicas que sean capaces de formar enlaces covalentes. Disminuyendo la presión y calentándolo recuperaríamos el hidrógeno. Por último tenemos el almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbono.

Resumiendo todo lo descrito anteriormente, existen las siguientes formas de almacenamiento on-board de hidrógeno.

- Hidrógeno gaseoso y comprimido a altas presiones.
- Hidrógeno líquido. El hidrógeno es almacenado a bajas temperaturas.
- Hidrógeno en un material sólido. De este tipo de almacenamiento es del que se ocupa el estudio realizado en este TFG. Existen 3 formas de almacenamiento:
  - Almacenado en hidruros.
  - Quimisorción
  - Fisorción. Este es concretamente nuestro caso de estudio.

## 2.2.2 Fisorción de Hidrógeno

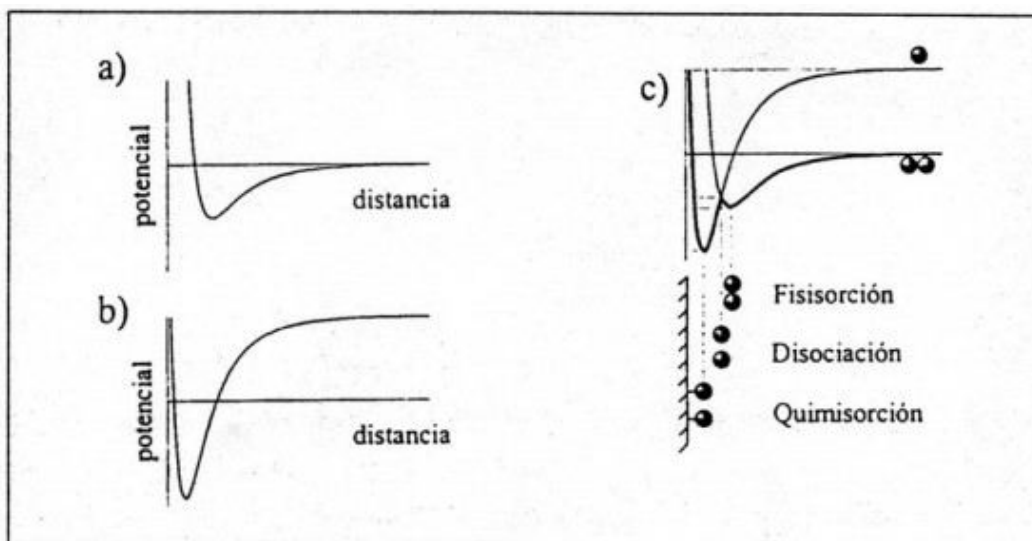
El concepto es muy similar al almacenamiento de hidrógeno a altas presiones, pero añadimos al depósito un material poroso, esto aumenta la masa total del sistema de almacenamiento. El resultado de esta combinación nos da una mayor cantidad de hidrógeno almacenada para las mismas condiciones de presión y volumen que en el depósito sin el material poroso.

El hidrógeno siempre mantendrá su naturaleza química durante todo el proceso de almacenamiento. Gracias a la interacción entre las moléculas de hidrógeno y los átomos del material poroso se consigue una capacidad de almacenamiento extra.

El trabajo realizado en este TFG ha sido precisamente simular estas interacciones entre las moléculas de hidrógeno y el material poroso que en nuestro caso eran átomos de carbono. Estos poros estaban dispuestos plano-paralelamente simulando una celda que se repite periódicamente.

Medimos como cambiaba esta cantidad extra de energía almacenada gracias a la fisorción cuando cambiamos ciertos parámetros del sistema: presión, distancia de separación de las láminas plano-parallelas y temperatura.

Las principales diferencias frente a la quimisorción es que en esta lo que solemos tener son átomos de hidrógeno y no moléculas de hidrógeno pues estos son mucho más reactivos, quedando anclados a los átomos que forman el sustrato al reaccionar con el. Las moléculas de hidrógeno quedan atraídas al sustrato a una distancia mínima pues nunca llegan a reaccionar con el sustrato, en la siguiente gráfica se puede observar perfectamente la diferencia.



Gráfica 2.1: Diferentes potenciales: a) fisorción, b) quimisorción.

### 2.2.3 Ventajas del almacenamiento de hidrógeno sobre la electricidad

El hidrógeno es relativamente fácil de almacenar si lo comparamos con las baterías eléctricas las cuales presentan grandes problemas de pérdidas de energía. La energía eléctrica debido a este gran problema no se almacena sino que se genera según la demanda que se tiene en cada momento, siguiendo estimaciones cercanas a la realidad.

El hidrógeno se puede producir todo el que se quiera y ser almacenado independientemente de la demanda concreta de energía que exista en cada momento.

Si ya lo comparamos con la electricidad que generan las energías renovables, cuya cantidad no es controlable pues depende de las condiciones climáticas, el hidrógeno es una opción mucho más recomendable.

Esto son grandes ventajas para el hidrógeno como vector de la energía respecto a la electricidad.

### 2.2.4 Objetivos DOE

Antes de empezar con nuestras simulaciones, es necesario saber que prestaciones debemos alcanzar para que nuestro sistema de almacenamiento de hidrógeno sea aceptable. Pues bien, ya dijimos que el objetivo ideal sería poder conseguir al menos unas prestaciones similares a las de un coche de gasolina promedio.

El DOE (Departamento de energía de los EEUU) fijó los siguientes objetivos para el coche de hidrógeno en el 2017, estableciendo los siguientes valores numéricos:

Alcanzar una capacidad gravimétrica:  $g_c = 0,066 \text{ Kg(H}^2\text{)/Kg(depósito)}$  o una capacidad volumétrica:  $g_v = 0.064 \text{ Kg(H}^2\text{)/L(depósito)}$ .

Se hablara siempre en términos de la masa de hidrógeno almacenada por resultar más práctico, ya que al hablar en términos de volumen estamos dependiendo de a la presión a la que está almacenado.

El DOE pretende alcanzar a largo plazo una capacidad gravimétrica:  $g_c = 0.075 \text{ Kg(H}^2\text{)/Kg(depósito)}$ .

Vamos a demostrar como el el DOE obtuvo estas cifras a partir de los siguientes cálculos:

Se tomo como referencia el coche americano promedio que consume 12,5 L a los 100 Km, teniendo un deposito de 75L por lo que su autonomía es de 600 Km. La gasolina al arder proporciona una energía de 35 MJ/L, por lo que para recorrer estos 600 km son necesarios 2625 MJ.

La cantidad de hidrógeno que necesitamos para llegar a conseguir estos 2625 MJ sera la siguiente, si el hidrógeno tiene una cantidad de energía específica de 120 MJ/kg entonces son necesarios 21,875 Kg de hidrógeno para tener la misma autonomía que el coche de gasolina referencia que hemos tomado.

Ahora bien, hemos de tener en cuenta que el motor de la pila de hidrógeno es 4,5 veces más eficiente que el motor de combustión de Otto (El que utiliza la gasolina). Por tanto la masa hidrógeno necesario es de 4,86 Kg.

En la actualidad existen coches capaces de almacenar esta cantidad de hidrógeno. El honda Clarity Fuel cell (2016) tiene una autonomía de unos 650 km a 700 bares, según Honda este coche es 3 veces más eficiente que un coche Honda de gasolina. También el Toyota FCV (2014) almacena 5kg de Hidrógeno a 700 bares con una autonomía de 500km.



Imagen 2.2: Honda Clarity Fuel Cell.

La capacidad gravimétrica se obtuvo a partir de los siguientes cálculos:

La masa del depósito del coche de gasolina promedio es 74kg (75L gasolina + peso del depósito), recordando que la energía total contenida en estos 75 L era de 2625 MJ, tenemos una relación de 35,47 MJ/kg(depósito). Para el hidrógeno teniendo de nuevo en cuenta su eficiencia 4,5 superior a la gasolina obtenemos una relación de 7,88MJ/Kg(depósito), sabiendo que la energía específica del hidrógeno son 120MJ/Kg obtenemos una capacidad gravimétrica,  $g_c = 0,066 \text{ Kg(H}_2\text{)/Kg(depósito)}$ .

El dato de la capacidad volumétrica se calculó de la siguiente manera:

El volumen del coche promedio tomado es de 60L (entran 75 litros de gasolina), la energía que transporta por cada litro almacenado es de 35 MJ/L(depósito), al ser la pila de hidrógeno 4,5 veces más eficiente que el motor de Otto, el hidrógeno que necesitaremos será 7,78 MJ/L(depósito), como el hidrógeno tiene una energía específica de 120MJ/kg, haciendo el cociente llegamos a una capacidad volumétrica,  $g_v = 0.064 \text{ Kg(H}_2\text{)/L(depósito)}$ .

Quedando pues demostrados los datos que estábamos buscando.

## 2.2.5 Objetivos del DOE corregidos

Por diversas razones que explicaremos a continuación los cálculos realizados por DOE me parecieron demasiado estrictos en algunos casos y en otros no muy reales:

- La autonomía del coche de hidrógeno debe ser superior a un cierto valor mínimo lo suficientemente bueno para que no represente un problema a la hora de adquirir un coche de hidrógeno en el mercado.
- La pila de hidrógeno actualmente no tiene una eficiencia tan alta sobre el motor de Otto.
- El coche referencia estadounidense consume y pesa más que el coche de referencia europeo.

voy a recalcular la capacidad gravimétrica, a partir de los estos nuevos datos corregidos..

Según el instituto nacional de estadística un coche nuevo (no más de cuatro años), recorre al año de media 13889,5 km. Un año tiene 52 semanas por lo que recorre 267,1 km a la semana. Daremos por válida la siguiente sentencia, nuestro coche de hidrógeno será aceptado en el mercado siempre que tenga al menos una autonomía

mínima de un repostaje cada dos semanas, es decir unos 600km. Por lo que esta cifra sera nuestro nuevo objetivo de autonomía.

Las actuales pilas de hidrógeno aunque se pretende que tengan un rendimiento que ronde el 100% solo llegan al 64%, como el motor de Otto solo llega al 20%, estas son solo 3,2 más eficientes, no un 4,5 como apuntaba el dato del DOE.

Vamos a cambiar nuestro coche americano promedio a un coche europeo promedio el cual pesara y consumirá menos, elegimos como referencia el coche europeo del año 2017 el Peugeot 3008 Pure Tech, de 130 cv. Con un consumo medio de 5,1 L a los 100km un deposito de 53L y una autonomía de 1039,2km. Debido a que nuestro objetivo de autonomía son 600 km necesitaremos un deposito de 30,6 litros de gasolina. Dado que el coche americano tenia una capacidad de 60L y un peso de 74Kg y la densidad de la gasolina es (0,68 Kg/L) el peso del deposito es 33,2 Kg. Respetando esta relación de proporciones el peso de nuestro deposito sera 16,9 Kg.

Hacemos cálculos a partir de estos nuevos datos.

Entonces, si tenemos 30,6 L de gasolina, como su energía por litro es de 35 MJ/L, esto hace una energía total de 1071 MJ, al tener la pila de hidrógeno un rendimiento 3,2 veces superior al motor de Otto solo necesitaremos 334,7 MJ. El peso total del deposito es de 37,8kg (gasolina 30,6L + 16,9Kg de peso del deposito vacío), luego llegamos a la siguiente relación: 8,84 MJ/Kg. Como la energía especifica del hidrógeno es 120 MJ/Kg, obtenemos finalmente la propiedad gravimétrica:  
 $C_g = 0,074 \text{ Kg H}_2/\text{Kg}(\text{deposito}).$

Para la capacidad volumétrica tenemos que la gasolina tiene una energía de 35MJ por litro, al ser 3,2 más eficiente la pila de hidrógeno obtenemos 10,9 MJ/L y sabiendo que la energía especifica del hidrogeno es 120MJ/kg. Llegamos a una capacidad volumétrica,  $C_v = 0,091 \text{ MJ/L}(\text{deposito}).$

Estos datos corregidos del DOE son más estrictos pero más realistas. Alcanzarlos sera el objetivo de las simulaciones.



## 2.3 El uso del Hidrógeno. La celda de hidrógeno

Ya producido y almacenado el hidrógeno nos encontramos en disposición de utilizarlo, la utilización del hidrógeno se realiza a través de la pila de hidrógeno, una pila de hidrógeno convierte la energía química de una molécula de hidrógeno en electricidad más agua, representa el proceso inverso a la hidrólisis.

### 2.3.1 Breve historia de la celda de hidrógeno

Su invención es debida al químico y jurista británico Sir William Robert Grove (1881-1896), Grove se interesó e investigo en el campo de la electroquímica, desarrollo la batería voltaica de gas grove y la celda grove usando platino para mayores voltajes.

Grove se dio cuenta de que si la electricidad era capaz de separar el agua en hidrógeno y oxígeno, entonces el proceso inverso podría ser cierto, en 1839 construyo un dispositivo que al combinar oxígeno e hidrógeno producía electricidad, lo que a día de hoy es conocido como celda de hidrógeno.

Los sucesos que produjeron que su idea fuera ignorada fueron los siguientes:

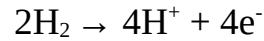
- Dos décadas después de la invención de la celda de hidrógeno el 27 de agosto de 1859, Edwin Drake perforo el primer pozo industrial de petróleo, en Oil Creek, Pensilvania, comenzando la época de extracción a gran escala de los combustibles fósiles, mucho más baratos de producir que el hidrógeno en aquel siglo y en los posteriores.
- En 1876 Nikolaus Otto invento el motor de combustión interna.

Esto produjo el desarrollo de la industria petrolera y del automóvil, enviando a la celda de hidrógeno al olvido durante un siglo, hasta que la NASA rescato esta tecnología durante los primeros años de la era espacial.

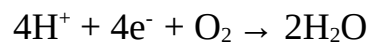
### 2.3.2 Funcionamiento de la celda de hidrógeno

La celda de hidrógeno es un dispositivo electroquímico que recibe un flujo continuo de hidrógeno y oxígeno, al reaccionar ambos, dan lugar a un corriente eléctrica y agua.

Como cualquier pila posee un ánodo y un cátodo, el ánodo es una superficie recubierta por un catalizador, normalmente platino por ser el más eficiente. Este catalizador rompe el enlace H-H de las moléculas de hidrógeno que van llegando, produciéndose la siguiente reacción:



Los protones  $\text{H}^+$  que se obtienen atraviesan una membrana permeable solo para estos iones de  $\text{H}^+$ , al llegar al cátodo se cierra el circuito eléctrico y se unen al oxígeno del aire en la superficie del cátodo, mediante la siguiente reacción:



Dando lugar a vapor de agua, electricidad y calor. Este proceso se puede ver en la siguiente imagen:

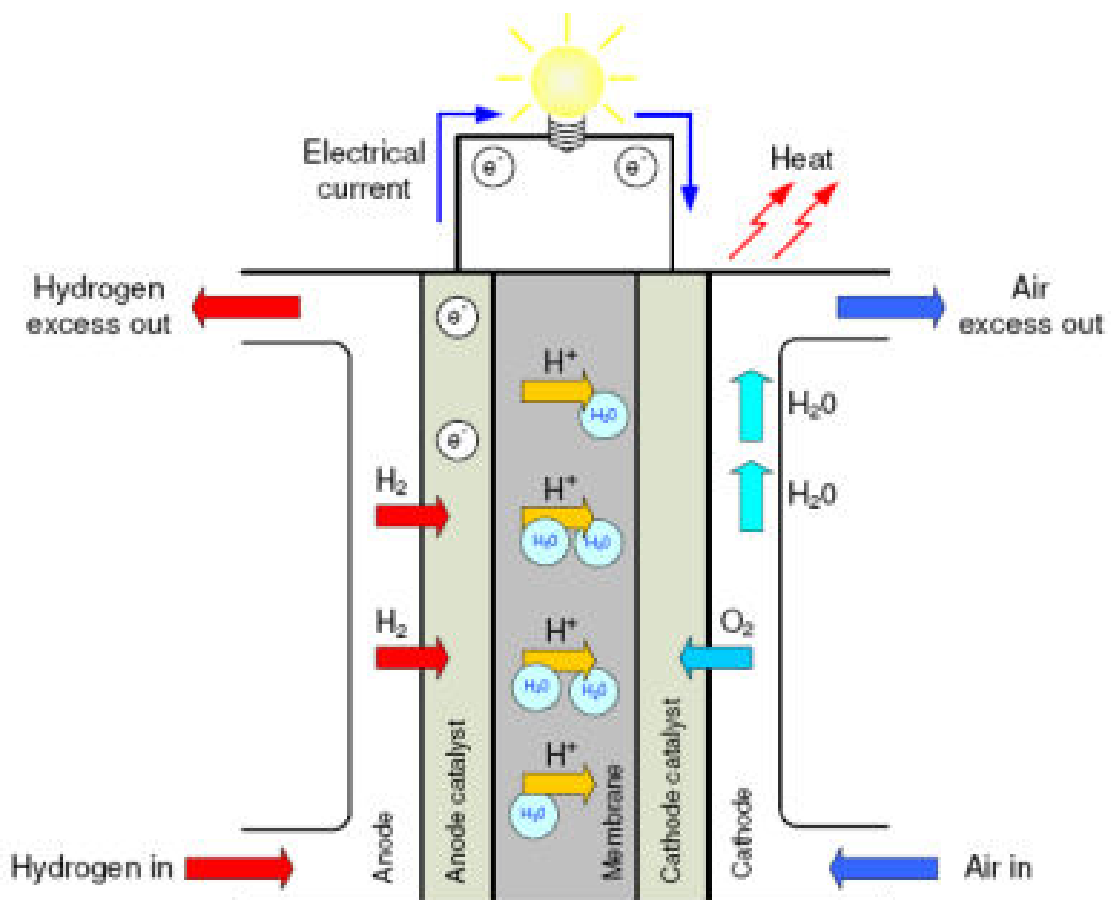


Imagen 2.3: Pila de hidrógeno.

Esta tecnología es 100% limpia y empresas como Honda y Toyota la están optimizando actualmente.

Vamos a mencionar el tipo de pilas de hidrógeno que existentes:

- PAFC, de ácido fosfórico.
- PEMFC, de membrana de intercambio de protones.
- SOFC, de óxido sólido.
- De carbonato fundido.
- Alcalina.
- Reversible.

Es preciso señalar que la pila de hidrógeno tiene el problema de que usa platino como catalizador, el cual es muy caro. Pero el mayor problema que tenemos es debido a que no existen reservas suficientes de platino como para transformar toda la flota mundial de coches en coches con pilas de hidrógeno. Se estima que solo hay platino para una cuarta parte de los coches de todo el mundo.

## **2.4 Distribución del Hidrógeno.**

La distribución es el ultimo paso antes de llegar al cliente, existen varias vías que explicamos a continuación:

Dependiendo en el estado que se encuentre el hidrógeno líquido o gas tiene una u otra distribución.

En el caso de hidrógeno en forma gaseosa, el hidrógeno se transporta por gaseoductos desde el lugar de producción a la estación de servicio “Hidrogenera” donde el cliente puede adquirir el producto para su vehículo.

Si el hidrógeno se encuentra en estado liquido es transportado por camiones cisterna hasta las hidrogeneras.

Existe una tercera vía, que es la producción local (On-Site), el hidrógeno es producido en la misma hidrogenera por reformado o hidrólisis de agua, se utiliza para casos con una demanda no muy elevada, en caso de una gran demanda se utilizarían los dos casos anteriores. La producción On-Site tiene como ventajas que disminuye costes de distribución y pérdidas por transporte, pero aumenta el coste de producción.

## 2.5 Las ventajas y desventajas del hidrógeno frente a otro tipo de combustibles.

Como ventajas citamos las siguientes:

- No es tóxico y no contamina al quemarse en presencia de aire, como productos produce agua y pequeñas cantidades de óxido de nitrógeno.
- En aire es ligero y tiene un coeficiente de dispersión elevado:  $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$  frente al de la gasolina que es de  $0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ , lo cual implica menores riesgos de explosión pues requiere una mayor concentración que otros gases, entre el 4 y el 75%.
- La molécula de Hidrógeno almacena una gran cantidad de energía por masa  $120\text{-}140 \text{ MJ/Kg}$  frente a los  $35 \text{ MJ/Kg}$  que tiene la gasolina.
- Se puede usar en motores de combustión interna muy parecidos a los motores convencionales, siendo menos contaminantes que los hidrocarburos.
- Eficiencia: La conversión de la energía de almacenada en las moléculas de hidrógeno a movimiento tiene eficiencia global es del 64% frente al 20% de la gasolina y el 72% de la batería eléctrica, respecto a esta última tiene la ventaja de que es más fácil almacenar hidrógeno que electricidad y más barato a gran escala.

El hidrógeno tiene como principales desventajas:

- Su producción actual es de 2 a 3 veces más cara que la de la gasolina, esto es la razón principal de que no se haya desarrollado la pila de hidrógeno frente al motor de combustión, ambos conceptos se desarrollaron en la misma época.
- El hidrógeno tiene una ínfima cantidad de energía por volumen a una atmósfera de presión y temperatura ambiente es de:  $0,001 \text{ MJ/L}$  frente a los  $35 \text{ MJ/L}$  de la gasolina. Como solución el Hidrógeno se puede almacenar a altas presiones o a bajas temperaturas.

- Licuar hidrógeno es muy costoso, para licuar el hidrógeno se necesita gastar mucha energía.
- Se necesita encontrar materiales que absorban suficiente hidrógeno para su implantación como baterías en automoción.
- El hidrógeno al contrario que los combustibles fósiles no existe en grandes cantidades en la naturaleza en una forma aprovechable, se puede producir a partir del gas natural o del agua mediante hidrólisis.
- La potencia y autonomía es de unos 110 CV y unos 100-200 Km frente a los 150-300 CV y 500-600 Km del coche de gasolina.
- Su transporte por gaseoducto presenta mayores pérdidas que otros gases debido a lo pequeña que son estas moléculas.

## **2.6 Soluciones a corto plazo para una economía-transporte basada en del hidrógeno.**

Existe otra posibilidad y son los llamados motores de combustión interna (ICE: Internal Combustion Engine) cuyo combustible es el hidrógeno, el problema es que no es una solución totalmente limpia, pues generan algunos óxidos de nitrógeno (Nox). En cambio apenas emiten dióxido de carbono.

Puede representar un solución a corto plazo en el camino hacia una economía basada unicamente en el hidrógeno mientras se extienden los puntos de repostaje del hidrógeno.

Como punto final de este capítulo vamos a cerrar con una comparativa del coche de hidrógeno con el resto de vehículos basados en otro tipo de tecnologías.

## 2.7 Comparación del coche de hidrógeno con el resto de tecnologías.

En la siguiente tabla podemos ver todos los tipos de tecnología disponibles para el automóvil:

Tipo de Vehículo	Consumo	Precio del combustible consumido a una fecha dada	Coste de recorrer 100 km	autonomía
Gas Natural Comprimido, GNC	2.9 kg/100km	0.930€/kg 14 Enero 2017 Madrid	2.70 €	380 km
Diésel	3.1L/100km	1.137€/L 9 Enero 2017	3.52 €	1000-1500 km
Gas Licuado del Petróleo, GLP	6.6L/100km Fiat Panda 1.2 GLP	0.610€/l 9 Enero 2017	4.03 €	300 km
Gasolina	3.9L/100km	1.247€/L 9 Enero 2017 Super 95	4.86 €	900-1100 km
Eléctrico	13kWh/100km consumo promedio	0.156€/kWh tarifa domestica 14 Enero 2017 4:00 – 5:00	2.03 €	150 – 250 km
Aire comprimido	22 kWh/100km 0.156€/kWh tarifa domestica 14 Enero 2017 4:00 – 5:00	0.156€/kWh tarifa domestica 14 Enero 2017 4:00 – 5:00	3.43 €	320 km
Hidrógeno (celda de hidrógeno)(ciclo Europeo)	0.9kg/100km	9€/kg	8.1 €	500-650 km

Aunque el más económico resulta ser el coche eléctrico, debido a sus problemas de autonomía por el problema que representa el almacenamiento de electricidad, en la actualidad el motor de combustión sigue ocupando todo el mercado.

El coche de hidrógeno en el momento que el precio de la energía eléctrica sea despreciable será el futuro de la flota mundial de vehículos, este escenario podrá ser posible cuando la energía de fusión sea una realidad.

## Capítulo 3

### Métodos de Montecarlo

Son una serie de métodos estadísticos que combinan aleatoriedad y determinismo, son utilizados para resolver problemas matemáticos cuyas expresiones son costosas y complejas de calcular de manera determinista.

#### 3.1 Origen de los métodos de Montecarlo

Stanislaw Ulam diseñó esta idea junto a John Von Neumann en 1946. Ulam estudiaba la difusión de neutrones en los Alamos. Ulam conocía los métodos de muestreo estadístico, pero apenas se utilizaban porque resultaban largos y tediosos.

La idea que tuvo se le ocurrió mientras jugaba un solitario durante una enfermedad en 1946. Advirtió que resulta mucho más simple tener una idea del resultado general del solitario haciendo pruebas múltiples con las cartas y contando las proporciones de los resultados que computar todas las posibilidades de combinación formalmente.

Ulam también conocía el primer ordenador, el ENIAC y los cálculos que podía realizar, pensó que su idea podía ser aplicada a su trabajo de difusión de neutrones gracias al ENIAC y sugirió esta idea a Neumann que trabaja con este ordenador.

Ulam y Neumann juntos y con la ayuda de Metrópolis y Fermi que se interesaron por el método obtuvieron estimaciones de la captura de neutrones hacia el 1948 usando el método.

El nombre de Montecarlo fue una sugerencia de Metrópolis, ya que la aleatoriedad necesaria recordaba al juego en un casino y en gran parte a un tío de Ulam que cuando iba a pedir dinero a la familia, iba a Monte Carlo a gastarlo en el casino.

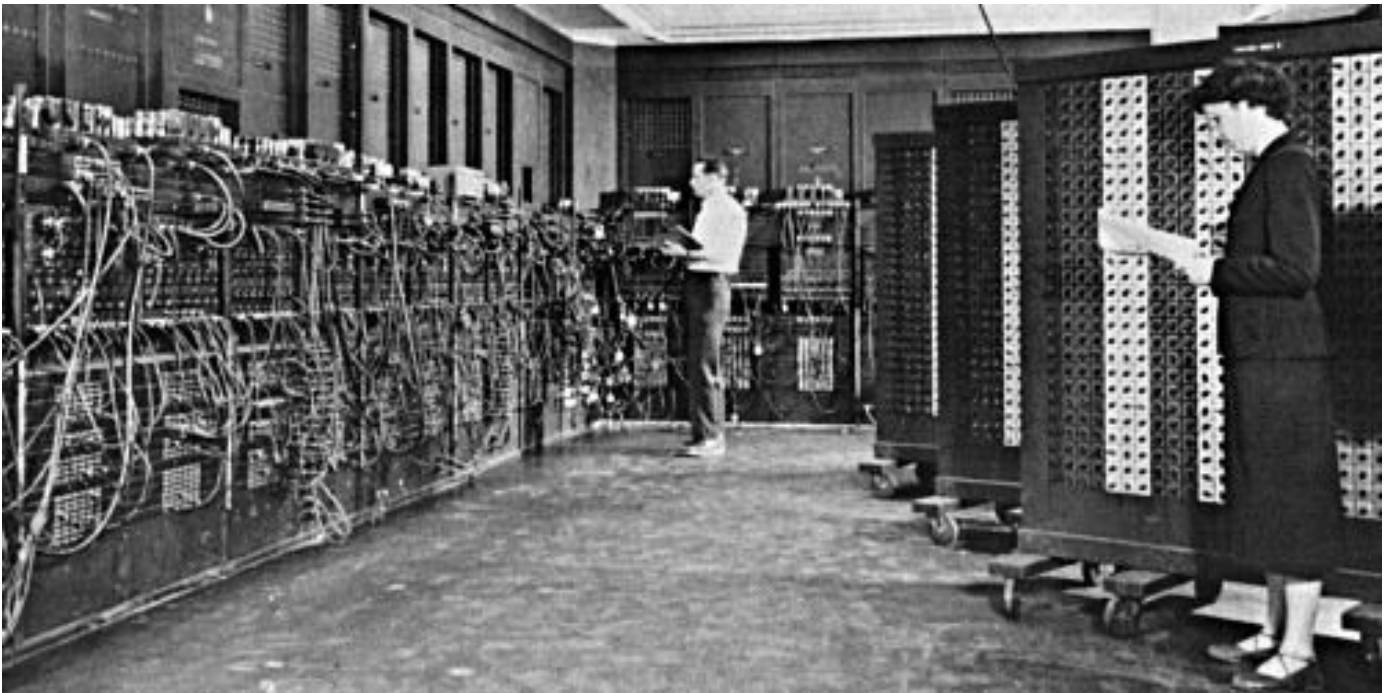


Imagen 3.1: Eniac, computadora de primera generación.

## 3.2 El método

Un proceso o método de Montecarlo es un proceso estocástico numérico, es decir, una secuencia de estados cuya evolución viene determinada por sucesos aleatorios.

Este método realiza un cálculo determinista a partir de datos generados aleatoriamente (parte aleatoria), no todos los datos son posibles, estos datos están acotados dentro del intervalo de valores posibles de esos datos y teniendo en cuenta sus probabilidades, estos datos son luego introducidos en ecuaciones (parte determinista).

En la práctica se deben identificar las variables del problema cuyo comportamiento aleatorio determinan la evolución del sistema global. Después se realiza un cálculo determinista del problema usando los datos generados aleatoriamente en las ecuaciones del problema.

El número de datos generados aleatoriamente debe ser lo suficientemente grande como para que los resultados tengan significado.

El error de estos métodos es proporcional a:  $1/\sqrt{n}$



Con  $n$  = numero de datos generados aleatoriamente. Por lo que el método de Montecarlo va reduciendo el error de sus resultados conforme aumenta el número de muestras,  $n$ .

Es una técnica muy utilizada cuando la realización del experimento es costosa o cuando es complicada de realizar en el laboratorio y primero se hace una simulación con este método para conocer mejor el problema, también es un método usado en la resolución numérica de ecuaciones cuya solución analítica es muy complicada.

Como hemos visto, tiene el método la ventaja de darnos el resultado más probable una vez correlacionadas las variables y sus intervalos, teniendo una idea del resultado buscado sin tener que realizar todos los cálculos deterministas correspondientes. Pero no debemos confundir que el resultado del método de Montecarlo con el de un cálculo analítico.

No hay que olvidar que los resultados que se obtienen con el método de Montecarlo 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.

### **3.3 Algoritmo de metrópolis**

Vamos a simular el movimiento de las moléculas de Hidrógeno dentro del material poroso de carbono, mediante un algoritmo de Metrópolis.

Esta simulación consiste en una sucesión de iteraciones. El conjunto de las posiciones de las  $N$  moléculas de las moléculas de  $H^2$  se llama configuración, construiremos una configuración diferente en cada iteración.

Primeramente debemos calcular el potencial total de la configuración total  $V(0)$ , el potencial total es la suma de todos los potenciales de coulomb existentes entre las moléculas de hidrógeno y las las moléculas de hidrógeno con los átomos de carbono.

El algoritmo recorre el bucle de las iteraciones, que va desde  $i=0$  hasta  $i=i_{max}$ , en la iteración  $i$  seguimos los siguientes pasos:

1. Construimos una nueva configuración, de tres maneras diferente y equiprobables: moviendo las moléculas (33%), añadiendo una molécula (33%) o removiendo una molécula (33%).
2. Calculamos la energía potencial de la nueva configuración de las moléculas,  $V_{\text{new}}$ .
3. Aplicamos el criterio de Metrópolis para aceptar o rechazar la nueva configuración, este criterio le explicaremos a continuación y es diferente para el caso de mover (función de partición canónica) que para el de añadir o remover (función de partición gran canónica).
4. Calculamos la propiedad  $A$  en la que estamos interesados.  $A$  puede ser una energía, una presión, una posición, una distancia, etc. En nuestro caso concreto la masa de hidrógeno para poder calcular la propiedad gravimétrica. Por motivos de gasto computacional no calcularemos  $A$  todas las iteraciones sino cada  $j$  iteraciones.

### 3.4 Criterio de Metrópolis

El criterio de Metrópolis surge de la física estadística. En física estadística se conoce como microestado del sistema a las coordenadas de las posiciones que ocupan todas las partículas del sistema junto con la velocidad que tiene cada una.

Esto se corresponde con lo que acabamos de definir como configuración pues no es más que la posición de todas las partículas del sistema con velocidad cero, por suponerlas vibrando en torno a un punto de equilibrio.

Utilizaremos diferentes funciones de partición dependiendo del caso en el que nos encontremos y el criterio de metrópolis sera distinto.

- En el primer caso simplemente moveremos la posición de las moléculas: Modelizando el sistema como un conjunto canónico, donde se mantienen constantes el número de partículas, el volumen y la temperatura.
- El segundo caso consiste en añadir o remover una molécula de hidrógeno: El sistema se modeliza como un conjunto macrocanónico, donde se mantienen constante el potencial químico, el volumen y la temperatura.

Para el conjunto canónico la nueva configuración es aceptada si la energía de la nueva configuración es menor que la energía de la configuración original. En caso contrario se deberá evaluar si se mantiene o no, utilizando la función de partición, para el conjunto canónico, que es la siguiente:

$$Z = e^{-\beta E}$$

Con  $\beta = K_B T$ , siendo  $K_B$  igual a 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:

$$P_{\text{canonico}} = e^{-(E_1 - E_0) / \beta}$$

Para el caso del conjunto macrocanónico, la función de partición viene dada por:

$$Z = e^{(-EV + N\mu) / \beta}$$

Dependiendo de si añadimos o removemos una molécula el calculo de la probabilidad sera distinto:

- Si añadimos:  $P_{\text{añadir}} = (V / \Lambda^3(N+1)) e^{-\beta(-\mu + E(N+1) - E(N))}$
- Si removemos:  $P_{\text{remover}} = (N \Lambda^3 / V) e^{-\beta(\mu + E(N-1) - E(N))}$

Con  $N$  el número de moléculas inicial,  $\mu$  el potencial químico y  $\Lambda$  la longitud de onda térmica de De Broglie.

El potencial químico es una magnitud que depende solo de la presión y la temperatura, o dicho de otro modo. Para hallar el potencial químico del sistema usaremos la ecuación:

$$\mu = k_B T \ln(\Lambda^3 \beta \phi P).$$

Al tener un gas real introducimos el factor de corrección  $\phi$  conocido como coeficiente de fugacidad, sin el, la expresión del potencial químico sería la del gas ideal.

Existe para este caso una expresión empírica válida para temperaturas iguales o mayores a 273.15K y presiones menores o iguales a 300 MPa. Debemos respetar estos límites en las simulaciones.

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

$$\phi = \exp (C1 P - C2 P^2 + C3 \exp( (-P/ 300 )-1))$$

siendo los coeficientes C1 , C2 y C3 :

$$C1 = \exp ( -3,8402 T^{1/8} + 0,5410 )$$

$$C2 = \exp ( -0,1263 T^{1/2} - 15,980 )$$

$$C3 = 300 \exp ( -0,11901 T - 5,941 )$$

$\Lambda$  es la longitud de onda térmica de De Broglie de las partículas en un gas a una temperatura específica y viene dada por la expresión:

$$\Lambda = \sqrt{ h\beta 2\pi m }$$

El criterio de metrópolis será aplicado según el caso en el que nos encontremos con su respectiva probabilidad.

### **3.5 Energía de interacción del sistema: Potencial de Lennard-Jones**

Vamos a modelizar la interacción entre los entes que forman el sistema hidrógeno-material poroso. Pues bien, existe una energía potencial del sistema debida a las fuerzas que existen entre átomos-moléculas y moléculas (No entre átomos porque los consideraremos fijos en el espacio). Esta energía potencial la vamos a modelizar a través de un potencial de Lennard-Jones (existen otras formas).

El potencial de Lennard-Jones da cuenta de que un par de átomo-molécula o moléculas neutros están sujetos a dos fuerzas distintas en el límite de una gran separación y de una pequeña separación.

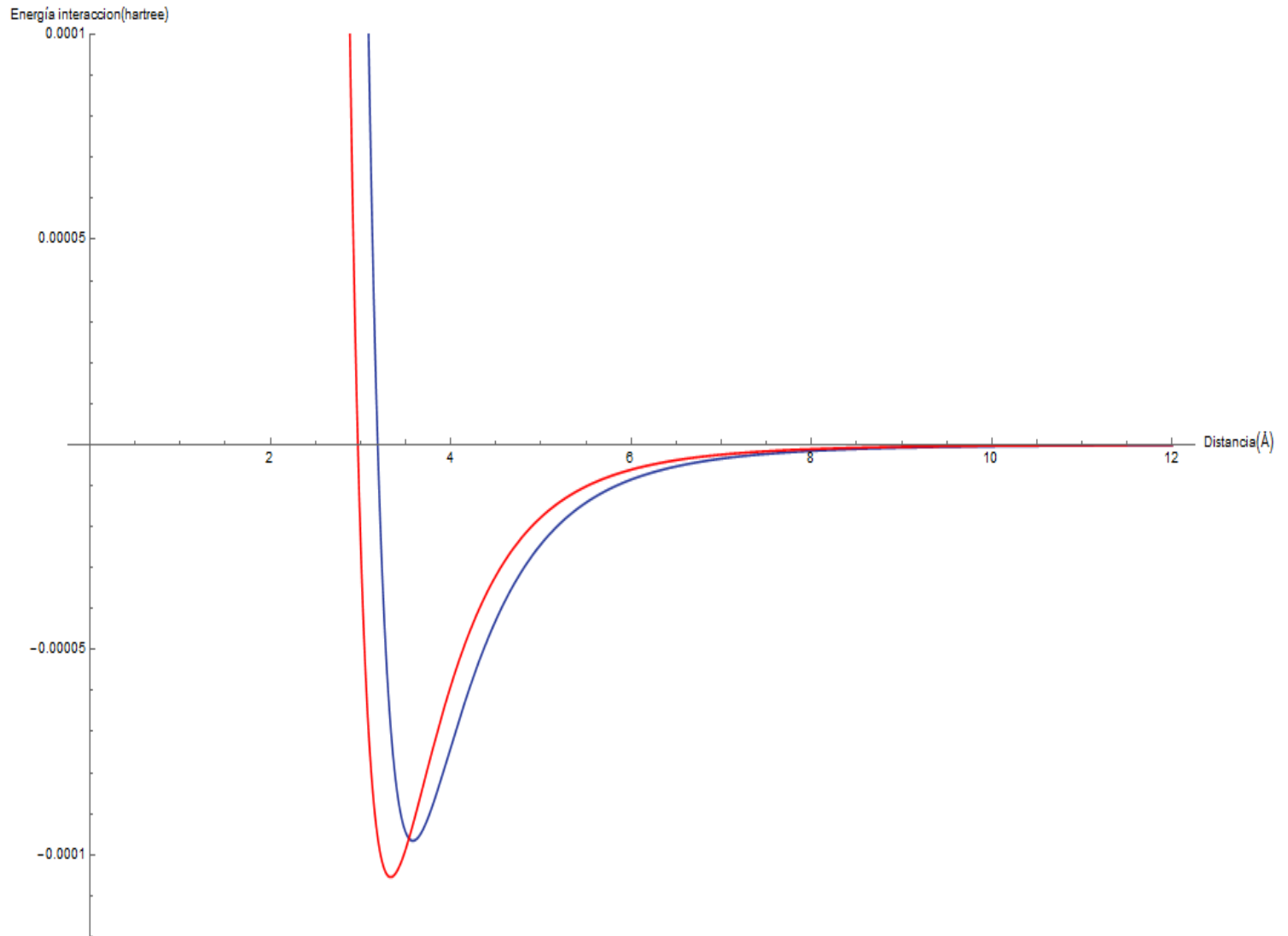
Una fuerza atractiva actúa a grandes distancias (Fuerza de Van der Waals o fuerza de dispersión) y una fuerza repulsiva actúa a pequeñas distancias (resultado de la sobreposición de los orbitales electrónicos, conocido como la repulsión de Pauli).

La energía de interacción entre dos partículas o un átomo-partícula tiene la forma siguiente:

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

Siendo  $\epsilon$  es la profundidad del potencial (medida en hartrees),  $\sigma$  es la distancia finita a la que la interacción entre partículas es cero y  $d$  es la distancia que separa dos partículas (en Anstromgs).

Como es obvio, los valores de  $\epsilon$  y  $\sigma$  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. Se puede ver la diferencia en las siguientes gráficas donde hemos representado estos potenciales.



Tenemos los siguientes datos experimentales para cada caso:

- Para el caso del potencial de interacción C-H<sup>2</sup>:  
la profundidad vale  $\epsilon = 9,66 \times 10^{-5}$  hartrees y la distancia finita a la cual no hay interacción es  $\sigma (C-H^2) = 3,19$  Anstrongs.
- Para el potencial de interacción H<sup>2</sup>-H<sup>2</sup>:  
la profundidad vale  $\epsilon = 1,05 \times 10^{-4}$  hartrees y la distancia finita a la cual no hay interacción es  $\sigma (H^2-H^2) = 2,97$  Anstrongs.

Sumando la energía potencial de cada partícula del sistema con el resto de partículas del sistema y la de cada partícula con cada átomo de C del sistema obtengo la energía total del sistema para una configuración dada.

Haciendo el calculo para la configuración estable y la nueva posible configuración generada podremos comprobar si esta nueva configuración es aceptada o rechazada aplicando el criterio de Metrópolis (ya explicado).

### 3.6 Implementación del método Montecarlo-Metrópolis

Todo lo descrito anteriormente ha sido implementado en un programa en C. El programa calcula la energía de la configuración del sistema inicial como hemos descrito en los apartados anteriores (sumatorio de todas las energías potenciales de todas las interacciones del sistema descritas por el potencial de Lennard-Jones).

A continuación se pasara a crear una nueva configuración para ello se moverán simplemente las moléculas o se cambiara el numero de estas.

Esto se hace de la siguiente forma, para cada iteración se genera un número aleatorio  $rn1$ , que toma valores entre 0 y 1.

- Si  $rn1 > 0,33$  cambiaremos el numero de moléculas. Conjunto gran canónico.
- Si  $rn1 < 0,33$  solamente moveremos las moléculas del sistema. Conjunto canónico.

#### 3.6.1 Conjunto canónico

El número de moléculas, el volumen y la temperatura permanecerán constantes.

Se escogerán  $m$  de las  $N$  moléculas de  $H^2$  del sistema al azar, y las moveremos al modificar varios parámetros generados de forma aleatoria, obtendremos las nuevas coordenadas de la siguiente forma:

Coordenada X nueva[k] = Coordenada X antigua [k] +  $r \cdot d_{max} \cdot \sin(t\pi)\cos(2p\pi)$

Coordenada Y nueva[k] = Coordenada Y antigua [k] +  $r \cdot d_{max} \cdot \sin(t\pi)\sin(2p\pi)$

Coordenada Z nueva[k] = Coordenada Z antigua [k] +  $r \cdot d_{max} \cdot \cos(t\pi)$

Estos parámetros  $r, t, p$  son parámetros generados aleatoriamente, entre 0 y 1, las coordenadas de las  $m$  moléculas seleccionadas variará como máximo una cantidad  $d_{max}$ , siendo este un dato de entrada.

El número entero  $k$  es el índice del bucle que recorre las  $m$  moléculas de  $H^2$  que se mueven. Si tras ser movida una molécula la posición resultante está fuera de los límites de la celda, se reposicionara la molécula al lado contrario de donde ha salido. Garantizando de este modo que no se escape ninguna molécula de  $H^2$  de la celda.

Tenemos ya una nueva configuración, ahora se calculara la energía potencial total del sistema y se vera aplicando el criterio de Metrópolis si esta nueva configuración es valida y aceptada o si por el contrario la rechazamos.

Pues bien, calculamos la diferencia entre la energía potencial de la nueva configuración y la energía potencial de la configuración anterior. La diferencia de energía será:

$$\Delta V = V(\text{Nueva Configuración}) - V(\text{Configuración Anterior}).$$

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

- Si  $\Delta V < 0 \rightarrow$  Aceptamos la nueva configuración.
- Si  $\Delta V \geq 0$ , generamos un numero aleatorio “ $R_n$ ” entre 0 y 1, tenemos dos posibilidades:
  1. Si  $R_n \leq e^{-\Delta V / \beta} \rightarrow$  Aceptamos la nueva configuración
  2. Si  $R_n > e^{-\Delta V / \beta} \rightarrow$  Rechazamos la nueva configuración

A medida que se vayan sucediendo las iteraciones del movimiento de las partículas la posición de estas ira cambiando de manera que se colocaran de acuerdo a donde su energía de interacción sea menor.

### 3.6.2 Conjunto gran canónico

El potencial químico( $\mu$ ), el volumen y la temperatura permanecen constantes para este conjunto. El potencial químico queda fijado una vez conocidas la presión y la temperatura, como ya vimos.

Dentro de este conjunto podremos añadir o remover una molécula, para ello generaremos un numero aleatorio  $r_n$ , entre 0 y 1.



- Si  $rn_2 < 0,5 \rightarrow$  Se intenta remover una molécula.
- Si  $rn_2 > 0,5 \rightarrow$  Se intenta añadir una molécula.

### Caso de remover molécula

Generamos un número aleatorio entre las  $N$  moléculas del sistema de la iteración actual y removemos la molécula cuyo índice coincida con el número aleatorio generado. Después de extraer esta molécula del sistema se calcula la energía de esta nueva configuración y se aplica el criterio de Metrópolis.

Se calcula la probabilidad ya citada en los apartados anteriores, que recordamos de nuevo:

$$P_{\text{remover}} = (N \Lambda^3 / V) e^{-\beta (\mu + E(N-1) - E(N))}$$

Con  $N$  como el número de moléculas de  $H^2$  de la configuración anterior. Calculamos la diferencia entre las energías de interacción de la nueva configuración y de la configuración anterior, también debemos saber el valor del potencial químico, que viene fijado por los valores de la presión y temperatura escogidos.

Generamos un número aleatorio  $rn_4$ , entre 0 y 1. Tendremos dos casos posibles:

- $P_{\text{remover}} > rn_4 \rightarrow$  Se acepta la nueva configuración con una molécula menos de hidrógeno.
- $P_{\text{remover}} \leq rn_4 \rightarrow$  Se rechaza la nueva configuración.

### Añadir una molécula

Para añadir una nueva molécula generamos unas coordenadas aleatorias dentro de la celda para esta nueva molécula. Calculamos la energía de la nueva configuración y aplicamos el criterio de Metrópolis.

El cálculo de la probabilidad como vimos en el apartado anterior viene dado por la siguiente expresión que recordamos de nuevo:

$$P_{\text{añadir}} = (V / \Lambda^3(N+1)) e^{-\beta(-\mu + E(N+1) - E(N))}$$

Con  $N$  como el número de moléculas de  $H^2$  de la configuración anterior. Calculamos la diferencia entre las energías de interacción de la nueva configuración y de la configuración anterior, también debemos saber el valor del potencial químico, que viene fijado por los valores de la presión y temperatura escogidos.

Generamos un número aleatorio  $rn$  5 para ver si aceptamos la nueva configuración, tendremos dos posibilidades:

- $P_{\text{añadir}} > rn$  5  $\rightarrow$  Aceptamos la nueva configuración con una moléculas más.
- $P_{\text{añadir}} \leq rn$  5  $\rightarrow$  Rechazamos la nueva configuración.

Queda así descrito el algoritmo de metrópolis para una sola iteración, el algoritmo se repetirá una serie de iteraciones y las moléculas de hidrógeno se irán colocando en posiciones más estables e irán quedándose o añadiéndose las moléculas necesarias para que el sistema sea más estable que para los datos de entrada dados.

El equilibrio perfecto no se alcanzara, habrá una oscilación entorno a este debido al uso de variables aleatorias, consideraremos esta situación como una situación de equilibrio.

Con el equilibrio alcanzado ya calcularemos las magnitudes de interés, en nuestro caso la capacidad gravimétrica.

### 3.6.3 Memoria dinámica

Dependiendo del fichero de entrada del programa, el número de moléculas con las que trabajamos variaba, por lo que se hizo necesario implementar a través de el uso de memoria variable que el programa funcionara para cualquier número de moléculas, sin tener que modificar el programa escrito en C.

Esto es una representa una mejora respecto a las versiones anteriores que había hecho de este programa de simulación del almacenamiento del hidrógeno en nanoporos de carbono. El programa reserva memoria solo para las moléculas necesarias y no para más, siendo por lo tanto más eficiente.

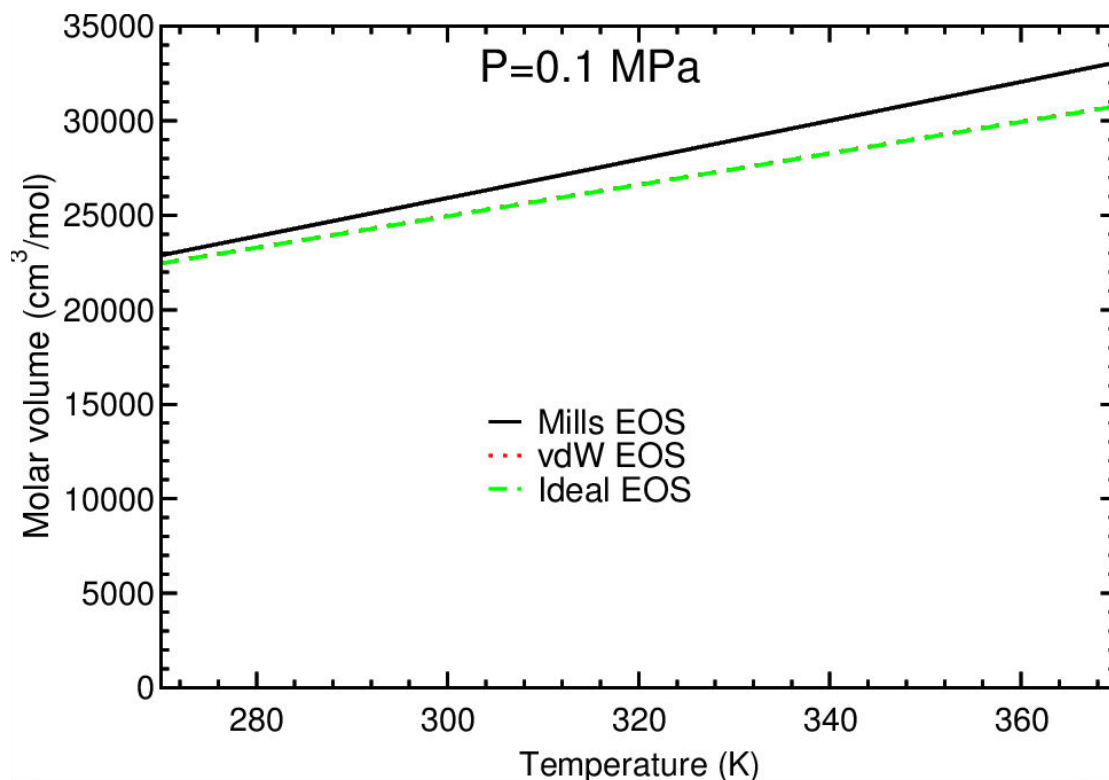
El límite de las moléculas con las que podemos trabajar en nuestro slitpore lo marca la memoria RAM del ordenador y no la dimensión de la reserva fija de nuestros arrays como en las versiones anteriores.

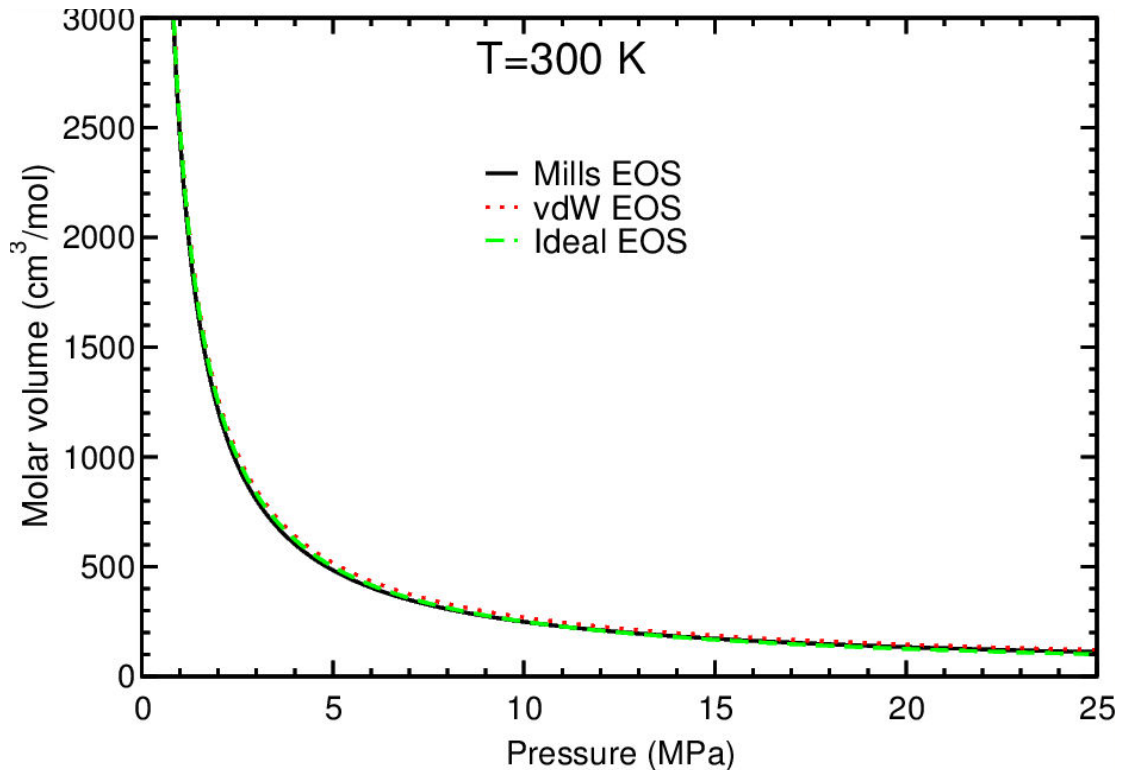
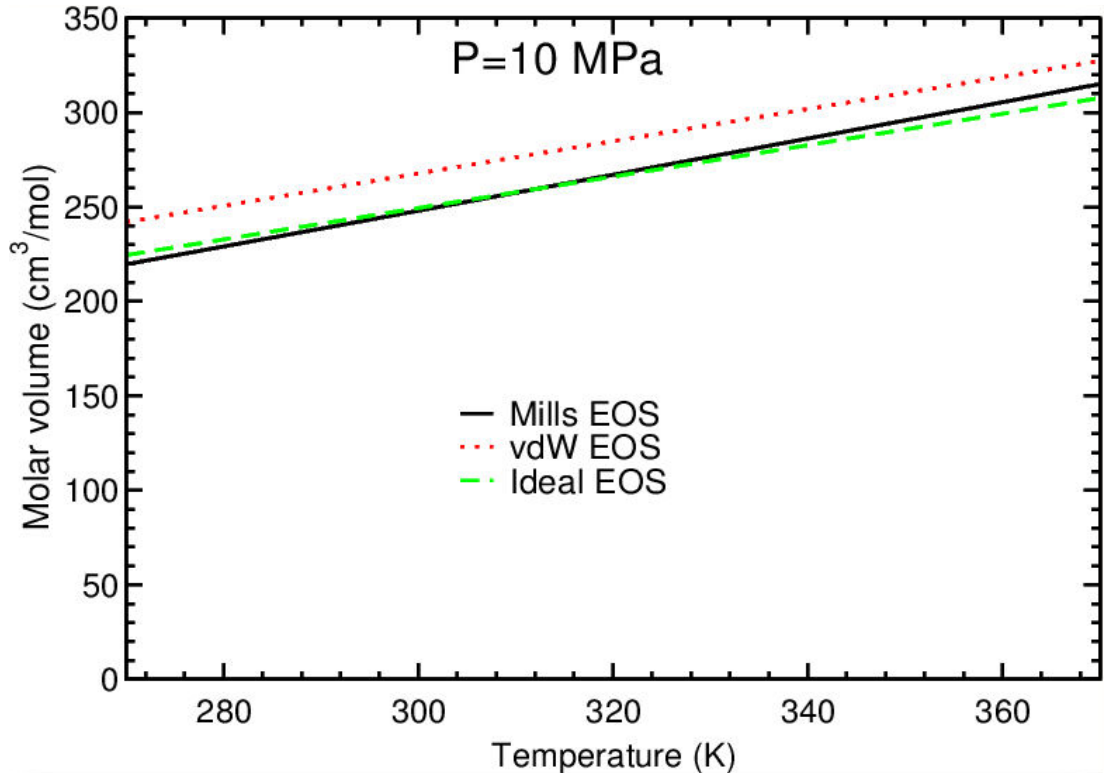
### 3.6.4 Estimación del número de moléculas

Al hacer la reserva dinámica de memoria nos encontrábamos con el problema de para cuantas moléculas tendríamos que hacer la reserva, ya que este numero varia durante la ejecución del problema pues las moléculas se añaden o se remueven a lo largo de las iteraciones.

Pues bien dados los datos de entrada de presión y temperatura podíamos estimar el numero de moléculas que hay en nuestra celda. Para ello podríamos hallar la cantidad de moléculas a través de ecuaciones del gas ideal, gas real etc. ¿Pero cual se adaptaba mejor a la realidad?.

Pues bien hicimos una comparativa de varias ecuaciones de estado de un gas (Ecuación de Mills, ecuación de Van der Waals y ecuación del gas ideal para nuestro rango de temperaturas y presiones y obtuvimos los siguientes resultados que aparecen representados en las siguientes gráficas:





De donde se puede observar que obtenemos un comportamiento muy parecido para las tres ecuaciones de estado en nuestro rango de temperaturas [273.15-298.15K] y presiones [0.1-20MPa].

Debido a su sencillez escogemos la ecuación del gas ideal para estimar el numero de moléculas dentro de la celda, con este numero haremos la reserva dinámica de memoria para el numero de moléculas máximo que va a tener nuestro sistema.

El numero de moléculas vendrá dado pues por:

$$N = 1.2 * PV/(k_{BT}) \text{ Ecuación del gas ideal.}$$

El factor 1,2 evita posibles errores de salidas de memoria.

En caso que el numero de moléculas de  $H^2$  que se lean del fichero sea mayor que este dato calculado cogeremos el dato del numero de moléculas leído del fichero como numero de moléculas máximo como valor de N para nuestra reserva de memoria dinámica.

## Capítulo 4.

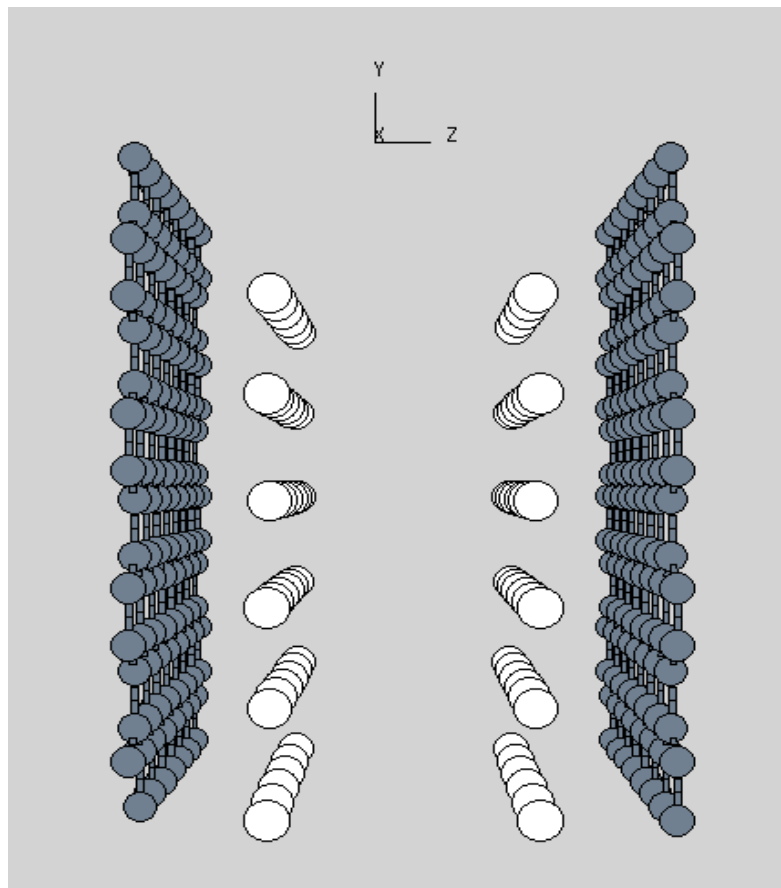
### Representación gráfica del sistema: Nanoporos de carbono.

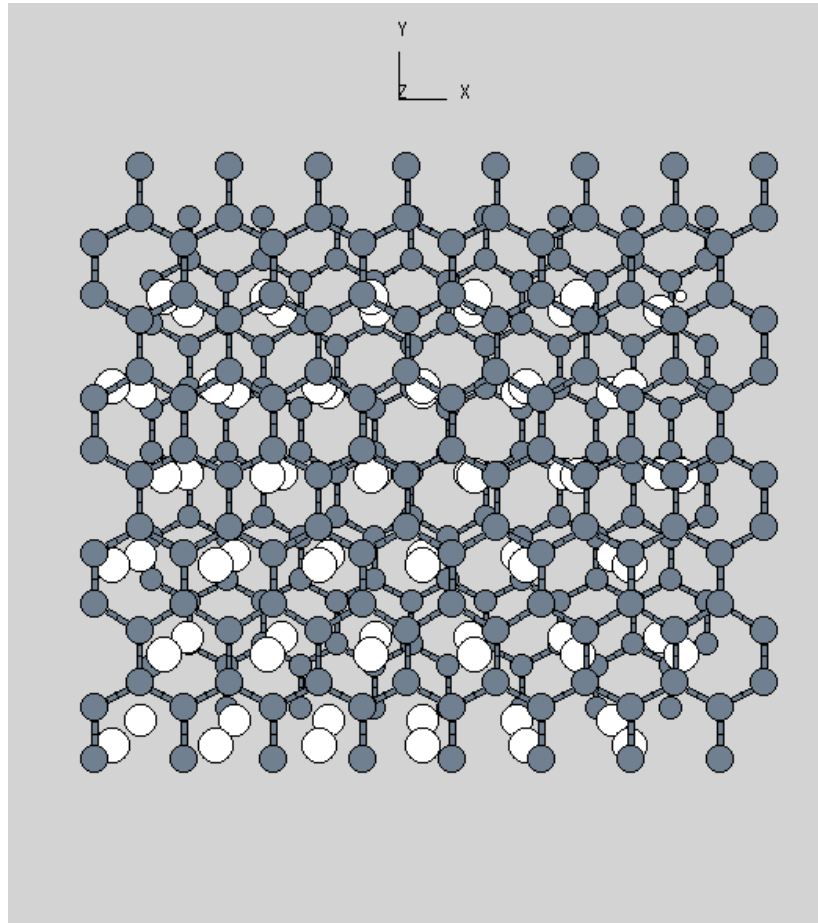
En este breve capítulo vamos a representar gráficamente el sistema de estudio, formado por un material poroso, el carbono, dispuesto en dos láminas plano-paralelas con el hidrógeno entre ellas.

Las láminas estarán formadas por 128 átomos de carbono cada una, estos estarán colocados en un plano formado hexágonos pues tienen la disposición del grafeno. Inicialmente en el sistema tendremos 72 moléculas de hidrógeno que como ya se ha dicho se irán añadiendo o removiendo hasta alcanzar el equilibrio. Estas láminas son exactamente las mismas que hemos utilizado durante todas las simulaciones.

El poro escogido para ser representado tiene las siguientes dimensiones: 19,68 anstromgs en el eje X, 17,04 anstromgs en el eje Y y 10 anstromgs en el eje Z.

Para representar este poro recurriremos al software Xmakemol. Vamos a representar para la configuración de partida, es decir aún no se ha realizado ninguna iteración. De donde hemos sacado las siguientes secciones:





Vistas de: a) Plano Y-Z: Dirección del eje X y b) Plano Y-X: Dirección del eje Z

Se puede ver claramente como es nuestro sistema, nos hemos servido de estas representaciones a lo largo de las simulaciones para tener una idea de donde finalmente se colocaban las moléculas al alcanzar el equilibrio.

Comprendiendo el alcance del potencial ayudándonos a diferenciar las dos fases del hidrógeno: Comprimida y fisisorbida.

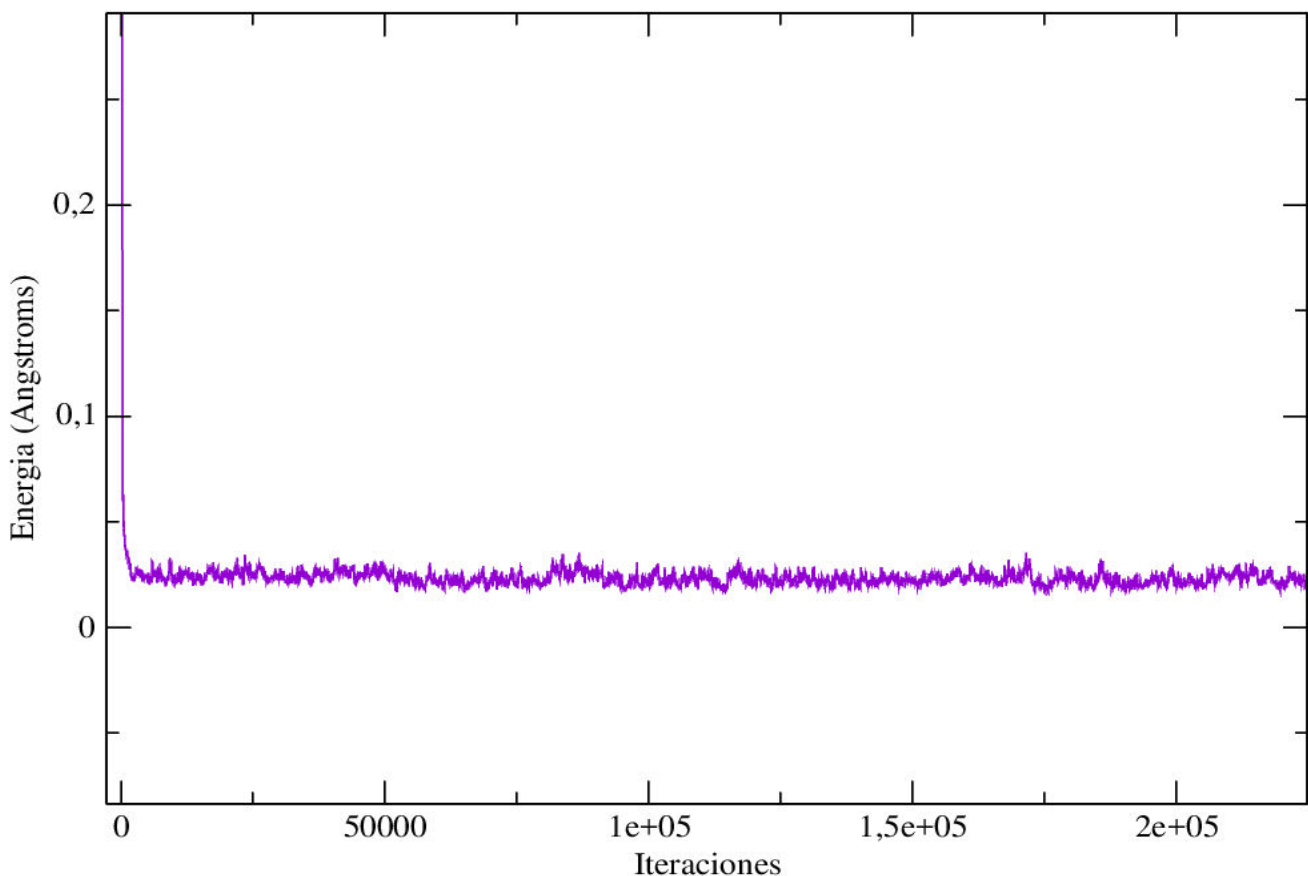
## Capítulo 5

### Resultados y conclusiones de las simulaciones.

En este último capítulo vamos a presentar los resultados obtenidos de las simulaciones así como las conclusiones de este trabajo.

Se ha trabajado con slitpores de 128 átomos de carbono en cada pared, el poro está representado por dos láminas planas paralelas. Vamos a ver cómo varía la capacidad gravimétrica variando la presión y la anchura del poro.

Todas las medidas serán tomadas a partir de un número dado de iteraciones donde consideraremos que se ha alcanzado el equilibrio, realmente en nuestro sistema nunca se alcanzará un equilibrio concebido como una situación estática ya que debido a la naturaleza estadística del método de Montecarlo, se llegará a una situación donde la energía del sistema oscilará en torno al equilibrio, esta situación pese a estas oscilaciones la consideraremos de equilibrio para poder empezar a tomar medidas. Esta situación se puede ver representada en el siguiente gráfico:



Gráfica 5.1: Energía del sistema frente al número de iteraciones, poro de 5 Angstroms a 273,15 K y 3 MPa.



Se puede observar que el equilibrio se alcanza con rapidez a partir de las 2000 iteraciones, se empezaran a tomar medidas de la capacidad gravimétrica a partir de 10.000 iteraciones por mayor seguridad y cada 100 iteraciones, nuestras simulaciones tendrán un total de 100.000 iteraciones

## 5.1 Capacidad gravimétrica en función de la presión.

Vamos a tomar medidas de la capacidad gravimétrica en función de la presión para dos anchuras de poro fijas.

Una primera anchura de 10 angstroms y una segunda de 20 angstroms, a unas temperaturas también fijas de 273,15 K y 298,15 K, temperaturas de las moléculas de hidrógeno que se encuentran en el interior del poro. Las presiones variaran desde 0,1 MPa hasta 20 MPa y haremos simulaciones de 100.000 iteraciones para cada presión, temperatura y anchura de poro.

La capacidad gravimétrica para un poro de 10 Anstromgs y las temperaturas de 273,15 K y 298,15 K en función de la presión, se puede ver representada en el siguiente gráfico:

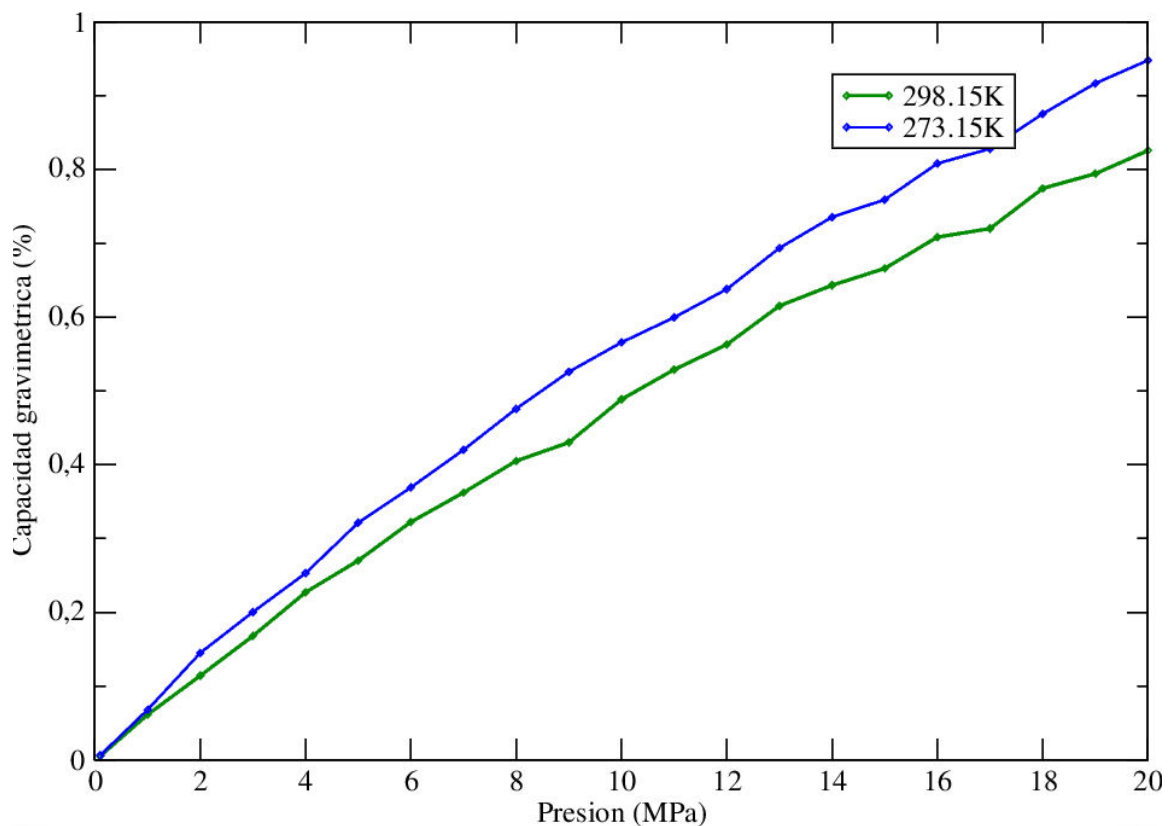


Gráfico 5.2: Cg en función de la presión para un poro de 10 anstromgs..

La capacidad gravimétrica para un poro de 20 Anstromgs y las temperaturas de 273,15 K y 298,15 K en función de la presión, se puede ver representada en el siguiente gráfico:

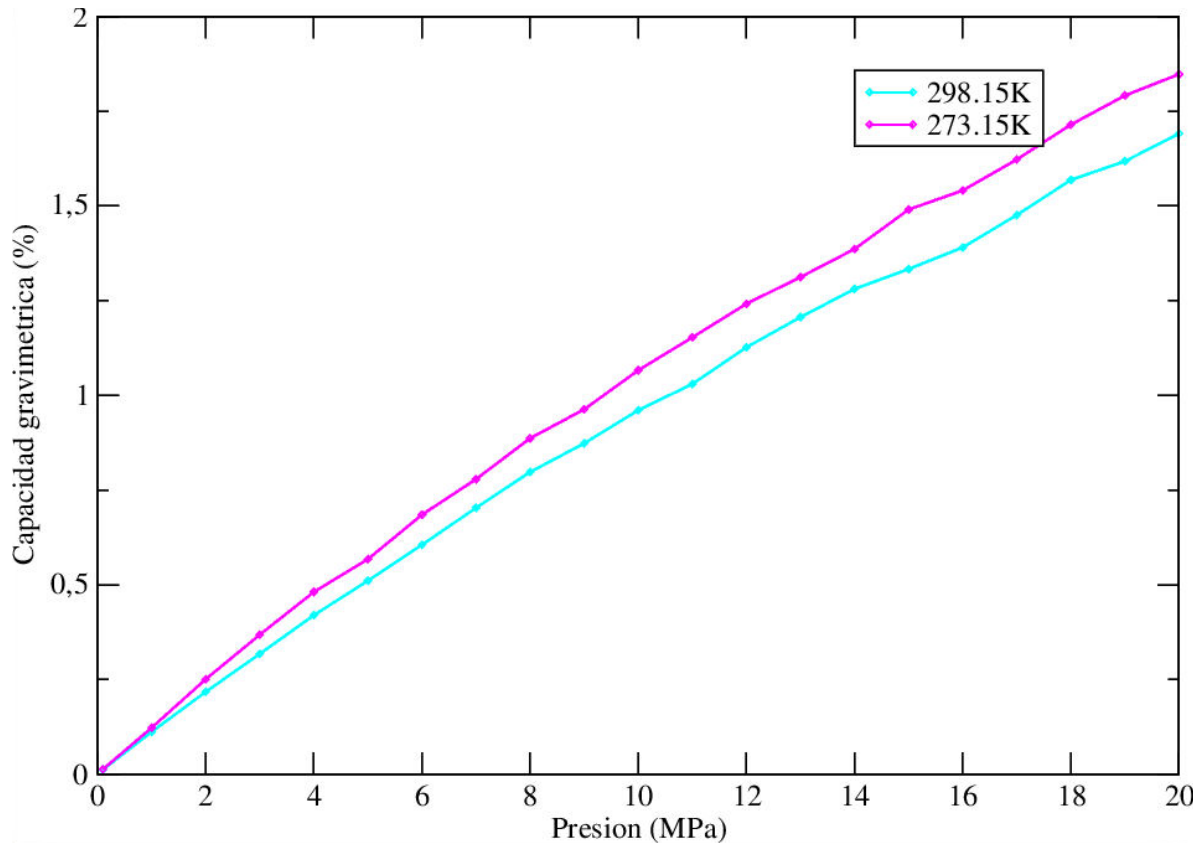


Gráfico 5.3: Cg en función de la presión para un poro de 10 anstromgs..

Podemos sacar las siguientes conclusiones de estas dos gráficas:

- La capacidad gravimétrica del sistema aumenta con la presión. Lo cual tiene sentido físico pues a una mayor presión tendremos un mayor número de moléculas de hidrógeno en el sistema y por tanto en el poro, aumentando así la capacidad gravimétrica.
- La capacidad gravimétrica del sistema disminuye con la temperatura. Lógicamente a mayor temperatura del sistema tendremos una mayor energía cinética de las moléculas de  $H^2$ , teniendo menos moléculas en el poro a igual presión contra mayor sea la temperatura y por tanto disminuyendo la capacidad gravimétrica del sistema.

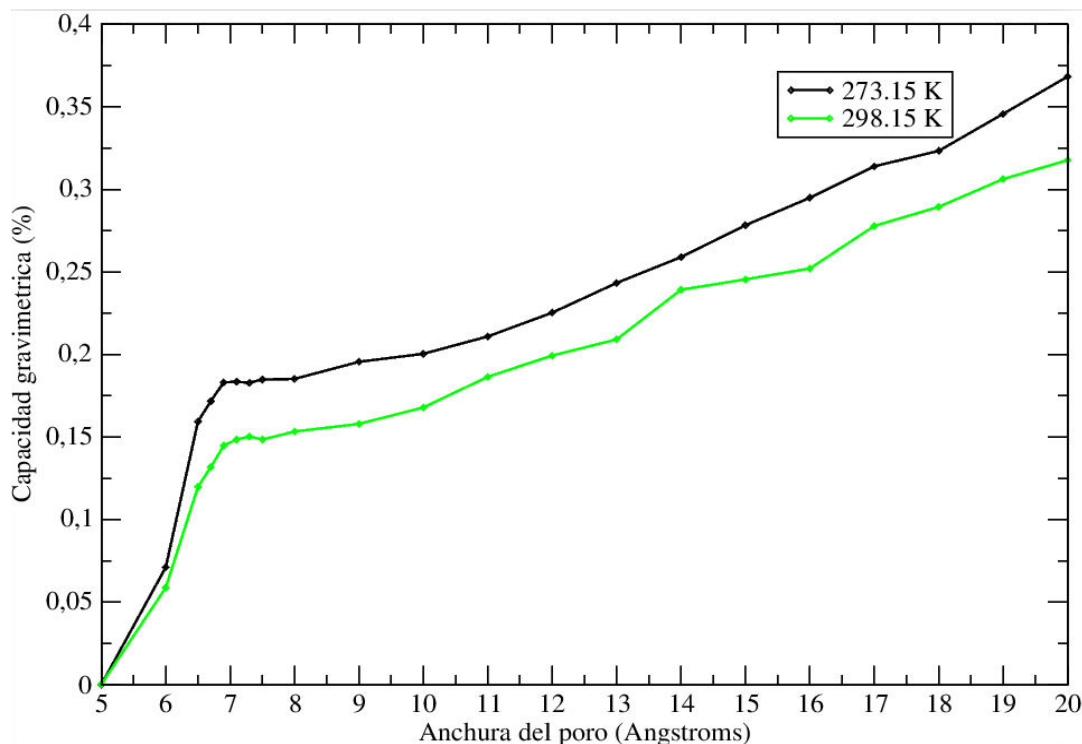
- Para presiones ( $< 5$  MPa) las gráficas se superponen prácticamente. Esto se debe a las dos fases existentes entre las moléculas de hidrógeno. Recordamos estas dos fases: Fisisorbida y comprimida. La fisisorbida depende de la temperatura, si aumenta mucho es despreciable pues las moléculas tienen demasiada energía cinética como para ser atrapadas por el material poroso. La comprimida depende únicamente de la presión, por lo que para muy bajas presiones la podemos considerar despreciable. En conclusión la fase fisisorbida para dos temperaturas tan cercanas como 273,15K y 298,15K es prácticamente la misma y la fase comprimida para bajas presiones resulta casi despreciable frente a la fase fisisorbida, debido a esto tenemos superposición a bajas presiones.

## 5.2 Capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro

El siguiente punto de estudio es ver como varia la capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro, hemos realizado simulaciones para poros que van desde los 5 anstromgs hasta 20 anstromgs de anchura de poro.

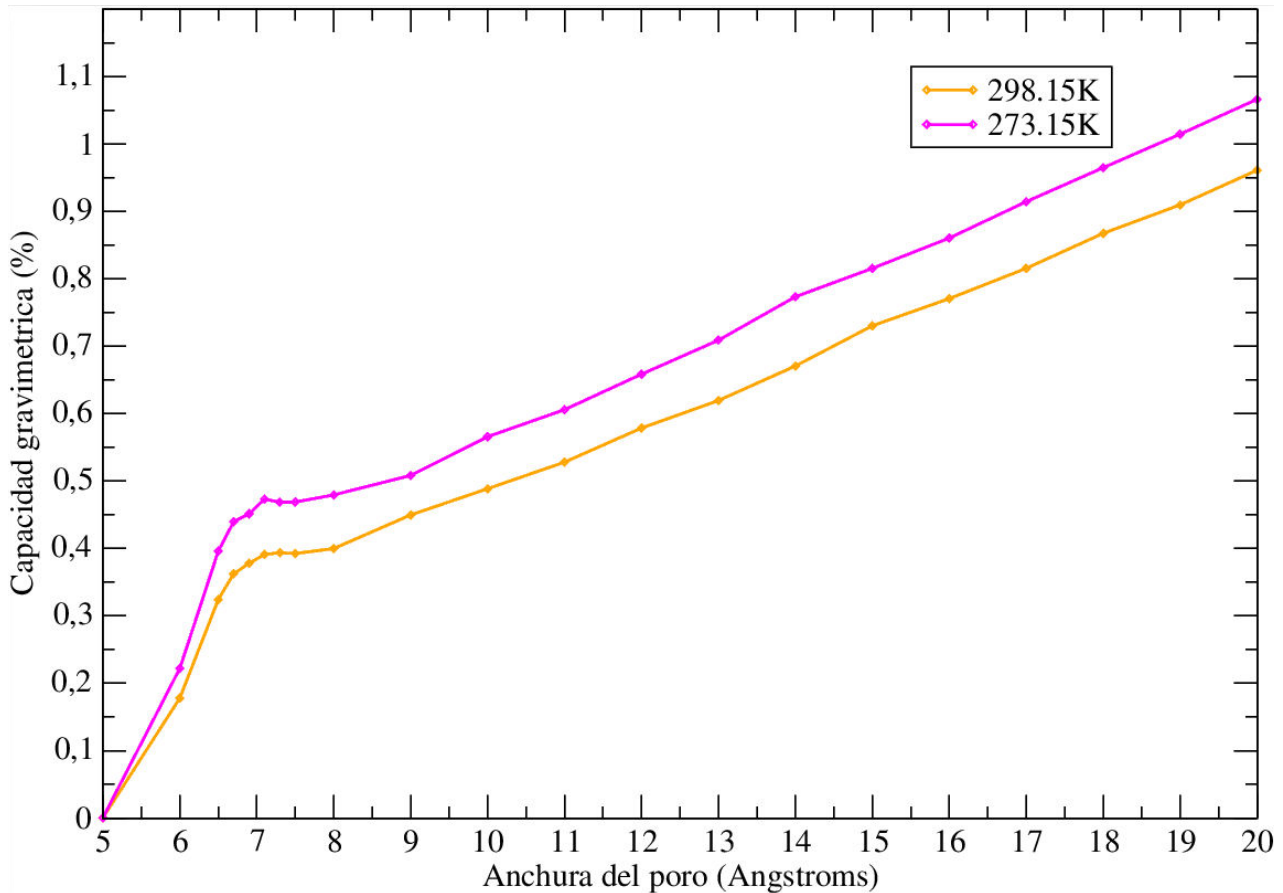
Las simulaciones se han hecho para dos presiones diferentes 3 y 10 MPa, en ambos casos para dos temperaturas: 273,15 K y 298,15 K.

Los resultados se exponen a continuación en las dos siguientes gráficas:



Gráfica 5.4: Capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro para una presión de 3MPa.

En este segundo caso tenemos una presión de 10 MPa, para dos temperaturas diferentes 298,15 K y 273,15 K.



Gráfica 5.5: Capacidad gravimétrica en función de la anchura del poro para una presión de 10 MPa

De donde extraemos las siguientes conclusiones:

Aquí se ve claramente que existen dos fases: Fisisorbida y comprimida. Cada una tiene su forma y es dominante para un rango diferente de anchura.

- Aproximadamente a los 7 Angstroms nos encontramos con un máximo local, este máximo se debe a que el potencial global creado por las láminas plano paralelas de carbono tiene su mayor profundidad aproximadamente a 7 Angstroms. Sabemos que la fase fisisorbida tiene una dependencia con el pozo potencial que crean las láminas plano paralelas de carbono por lo que podemos decir que este máximo se debe a la fisisorción.

- A partir de este máximo de la fase fisisorbida a 7 Angstroms, esta fase va disminuyendo a medida que va aumentando la anchura de la celda, mientras la fase comprimida va ganando importancia ya que ha mayor anchura de poro más moléculas entran en la celda, siendo la parte dominante para anchuras mayores que 8 Angstroms.
- También en estas gráficas se puede ver como en el apartado anterior que la presión tiene una gran influencia sobre la capacidad gravimétrica ya que a iguales temperaturas y diferentes presiones esta varia bastante.
- A mayor temperatura mayor energía cinética tienen las partículas por lo que se hace más fácil escapar al pozo de potencial y la parte fisisorbida disminuye, también disminuye la fase comprimida ya que a mayor temperatura menor numero de moléculas en el poro.

# Capítulo 6

## Bibliografía.

1. Teoría Los 4 pilares de la economía:  
Iván Cabria, Universidad de Valladolid, Una economía basada en el hidrógeno.
2. Diseño del algoritmo:  
Iván Cabria, Universidad de Valladolid, Simulaciones de Montecarlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos.
3. Teoría de los métodos de Montecarlo y algoritmo de metrópolis:  
Luis Molina e Iván Cabria, Universidad de Valladolid, Capítulo 8: Métodos de Monte Carlo.
4. Fisisorción del hidrógeno:  
H2 Technology Consulting, Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials
5. Producción de hidrógeno:  
[https://es.wikipedia.org/wiki/Producci%C3%B3n\\_de\\_hidr%C3%B3geno](https://es.wikipedia.org/wiki/Producci%C3%B3n_de_hidr%C3%B3geno)
6. Datos de instituto nacional de estadística:  
<http://www.ine.es/jaxi/Datos.htm?path=/t25/p500/2008/p10/10/&file=10020.px>
7. Coche del Año 2017 Nuevo SUV Peugeot 3008:  
<http://www.peugeot.es/gama/selector-de-coches/nuevo-peugeot-3008-suv/>
8. Distribución de Hidrógeno e Infraestructuras. Química elemental. Universidad de Vigo: <https://www.youtube.com/watch?v=w0bLZ95ZCbc>
9. Métodos de Montecarlo: [https://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo\\_de\\_Montecarlo](https://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo_de_Montecarlo)
10. Potencial de Lennard-Jones:  
[https://es.wikipedia.org/wiki/Potencial\\_de\\_Lennard-Jones](https://es.wikipedia.org/wiki/Potencial_de_Lennard-Jones)

11. Pila de hidrógeno: [https://es.wikipedia.org/wiki/Pila\\_de\\_combustible](https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible) 47
12. Colectividad canónica: [https://es.wikipedia.org/wiki/Colectividad\\_can%C3%B3nica](https://es.wikipedia.org/wiki/Colectividad_can%C3%B3nica)
13. Colectividad grancanónica:  
[https://es.wikipedia.org/wiki/Colectividad\\_macrocan%C3%B3nica](https://es.wikipedia.org/wiki/Colectividad_macrocan%C3%B3nica)
14. Precios de la gasolina y diésel: <http://www.datosmacro.com/energia/precios-gasolina-diesel-calefaccion/espana>
15. Precios GLP: [http://es.globalpetrolprices.com/lpg\\_prices/](http://es.globalpetrolprices.com/lpg_prices/)
16. Precios GNC: <https://www.komparing.com/es/gasolineras/Madrid-Espa%C3%B1a/gas-natural-comprimido>
17. Precios electricidad: <http://tarifaluzhora.es>