



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**EL VEHÍCULO DE HIDRÓGENO.**

**SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS DEL  
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN MOF-5 Y HKUST-1**

*Autor: Irene Mediavilla Martínez*

*Tutor/es: Iván Cabria Álvaro*



# Índice

<b>1. Introducción: la economía del hidrógeno</b>	<b>9</b>
<b>2. Procesos de producción de hidrógeno</b>	<b>10</b>
<b>3. Almacenamiento de hidrógeno</b>	<b>14</b>
3.1. Gaseoso -“Hidrógeno gaseoso comprimido” . . . . .	15
3.2. Líquido - “Hidrógeno líquido” . . . . .	16
3.3. Sólido - “Hidrógeno líquido adsorbido a absorbido” . . . . .	17
3.3.1. Quimisorción . . . . .	18
3.3.2. Fisisorción . . . . .	20
<b>4. Metal Organic Frameworks, MOFs</b>	<b>22</b>
4.1. Propiedades . . . . .	24
<b>5. Descripción del sistema: moléculas de <math>H_2</math> en el interior de los poros</b>	<b>29</b>
<b>6. Pilas de combustible</b>	<b>33</b>
<b>7. Distribución y transporte</b>	<b>37</b>
<b>8. Vehículo de hidrógeno</b>	<b>41</b>
<b>9. Simulación de Monte Carlo - Metrópolis</b>	<b>45</b>
9.1. Método de Monte Carlo . . . . .	45
9.2. Algoritmo de Metrópolis . . . . .	46
9.3. Criterio de Metrópolis . . . . .	48
9.4. Energía Potencial . . . . .	50
9.5. Ecuación de Estado . . . . .	51
9.6. Potencial Químico . . . . .	52
<b>10.Resultados obtenidos</b>	<b>54</b>
10.1. MOF-5 . . . . .	54
10.2. HKUST-1 . . . . .	56
10.3. Puesta en marcha . . . . .	58
10.4. Capacidad Gravimétrica del MOF-5 . . . . .	61
10.5. Capacidad Gravimétrica del HKUST-1 . . . . .	68
<b>11.Conclusiones</b>	<b>77</b>



# Resumen

El presente Trabajo de Fin de Grado se centra en estudiar la posible implementación de metales porosos como futuras pilas de combustible para el almacenamiento de hidrógeno. Para ello, primero se hará un breve recorrido por las actuales formas de almacenar hidrógeno, planteando primero los beneficios de una economía basada en hidrógeno y acabando con la situación actual del vehículo de hidrógeno.

Se estudiará mediante simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis la capacidad gravimétrica que presentan diferentes estructuras metalo-orgánicas porosas, denominadas MOFs, a temperatura ambiente y a temperatura criogénica, haciendo un barrido de presiones de 0.1 a 25 MPa, para analizar bajo qué condiciones presentan un comportamiento óptimo. El método Monte Carlo es una técnica numérica no determinista, ya que se basa en el uso de números aleatorios y el estudio de la probabilidad para dar solución a problemas como el que se nos presenta.

Se empleará el MOF-5, también conocido como IRMOF-1. Sintetizado por primera vez en 1999 por el grupo de investigación de O. M. Yaghi, marcando el inicio de un desarrollo exponencial de estos materiales. Es por su elevada superficie específica (de aproximadamente  $2\,900\text{ m}^2/g$ ) y su versatilidad por lo que es uno de los MOFs más estudiados. Aun siendo de los IRMOF con menos volumen libre, de en torno al 55.8%, es superior al que muestran algunas zeolitas con cavidades más abiertas, como la faujasita. El empleado en estas simulaciones presentará una estructura cúbica tridimensional con unos parámetros de celda de  $25.59 \times 25.59 \times 25.59 \text{ \AA}^3$ .

El segundo material a utilizar será el HKUST-1, sintetizado en el mismo año en la Universidad de Ciencias y Tecnología de Hong-Kong. Material de estructura cristalina, presenta una superficie específica de  $1\,455\text{ m}^2/g$ , menor que la del MOF-5. Este MOF en concreto ya es sintetizado a escala industrial y comercializado aunque su implementación a nivel industrial requiere de investigación todavía.

La elección de MOFs para este trabajo se debe a que son materiales de gran interés debido a su versatilidad estructural, así como al control que se tiene sobre el tamaño y funcionalidad de sus poros frente a otros materiales porosos como las zeolitas.

El estudio se realizó en el colectivo gran canónico, donde el volumen, la temperatura y el potencial químico (relacionado con la concentración o presión del gas mediante una ecuación de estado) del sistema permanecen constantes. La ecuación de estado utilizada en este trabajo es la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, SRK [Soave, 1972]. En cada iteración de la simulación las moléculas del gas se moverán de forma aleatoria por el material, cambiando su posición, añadiendo o quitando moléculas. Solo serán aceptadas aquellas configuraciones que cumplan con un valor de energía acorde a la distribución

de Boltzmann, es decir, si suponen una estabilización en la energía del sistema. El potencial de interacción entre las moléculas del gas almacenado (hidrógeno en este caso) con las del MOF, así como entre ellas mismas, es el potencial Lennard Jones.

Por último se planteará la situación actual de los MOFs utilizados en pilas de combustible para el vehículo de hidrógeno y se mencionarán los últimos descubrimientos.

# Abstract

This Final Degree Paper focuses on the possible implementation of porous metals as future fuel cells for hydrogen storage.

It will first take a brief look at the current ways of storing Hydrogen, first reaping the benefits of a Hydrogen-based economy and ending the current status of the Hydrogen vehicle.

The gravimetric capacity of different porous organic metals, called MOFs, at ambient temperature and cryogenic temperature, will be studied by means of Monte Carlo-Metropolis simulations, making a pressure sweep of 0.1-25 MPa to analyze under which conditions they present an optimal behavior. The Monte Carlo method is a non-deterministic numerical technique. It is based on the use of random numbers and the study of probability to solve problems such as the one presented to us.

MOF-5, also known as IRMOF-1, will be used. Synthesized for the first time in 1999 by the O. M. Yaghi research group, marking the beginning of an exponential development of these materials. It is because of its high specific surface area (approximately  $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and its versatility that it is one of the most studied MOFs. Although it is one of the IRMOF with less free volume, around 55.8 %, it is higher than some zeolites with more open cavities, such as faujasite. The one used in these simulations will present a three-dimensional cubic structure with cell parameters of  $25.59 \times 25.59 \times 25.59 \text{ \AA}^3$ .

The second material to be used will be HKUST-1, synthesized in the same year at the Hong-Kong University of Science and Technology. Material of crystalline structure, presents a specific surface area of  $1455 \text{ m}^2/\text{g}$ , smaller than that of the MOF-5. This specific MOF is already synthesized on an industrial scale and commercialized although its implementation at an industrial level still requires research.

The choice of MOFs for this work is due to the fact that they are materials of great interest due to their structural versatility, as well as the control they have over the size and functionality of their pores compared to other porous materials such as zeolites.

The study was carried out in the large cone collective, where the volume, temperature and chemical potential (related to the concentration or pressure of the gas by means of an equation of state) of the system remain constant. The equation of state used in this work is the Soave-Redlich-Kwong equation, SRK [Soave, 1972]. In each iteration of the simulation the gas molecules will move randomly through the material, changing their position, adding or removing molecules. Only those configurations that comply with an energy value according to the Boltzmann distribution will be accepted, that is to say, if they suppose a stabilization in the energy of the system.

The potential of interaction between the molecules of the stored gas, in this case Hy-

drogen , with those of the MOF, as well as between them is the Lennard Jones potential.

Finally, the current situation of the MOFs used in fuel cells for the Hydrogen vehicle will be considered and the latest discoveries will be mentioned.

# 1. Introducción: la economía del hidrógeno

El Índice de Desarrollo Humano, estimado por la ONU para los distintos países, y el consumo de energía van de la mano. La energía es el motor vital en el proceso de desarrollo de las sociedades, es un motor de avance, y este motor, hasta la fecha, ha sido impulsado por el fácil acceso a la energía procedente del petróleo, el oro negro, por su fácil extracción, transporte y almacenamiento.

Llega un momento en el que ese consumo se transforma en despilfarro y deja de contribuir al bienestar de las sociedades y pasa a ser un problema, tanto medioambiental como social. Por otro lado, la forma tan desigual en la que están repartidos estos recursos fósiles, origina precios volátiles dependientes de factores políticos y, así mismo, al tratarse de materias primas no renovables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimado en no más de 40 años [1], conllevará un encarecimiento progresivo hasta niveles que afecten al desarrollo económico global.

En 2016 el sector del transporte supuso casi el 70 % del consumo final de combustibles fósiles [2], por lo que se debe trabajar en la búsqueda y desarrollo de nuevas formas de producción y consumo energético que sean limpias, seguras y fiables. Es aquí donde el hidrógeno posee un gran potencial, ya que es el principal candidato para sustituir a los combustibles fósiles.

El hidrógeno es un vector energético, un transportador de energía, no una fuente energética. Permite la transformación de unos tipos de energía en otros, pero para ello necesitamos superar algunos de los problemas técnicos que presenta su almacenamiento, así como problemas de seguridad, ya que es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. No obstante el principal obstáculo es su producción, pues producir hidrógeno es entre dos y tres veces más caro que producir y distribuir gasolina. Hecho que se ve reflejado en el precio del combustible, mientras que el precio de la gasolina en 2017 era de 1.25 €/L, el valor del hidrógeno alcanzaba en 2016 los 9 €/kg [3]. A lo largo de este trabajo se explicarán brevemente diversas formas de producir hidrógeno, siendo la más eficiente a través de electrólisis del agua.

La economía del hidrógeno hace referencia a una visión de futuro donde este gas pasará a tener un papel importante dentro del ciclo energético, creando una economía menos centralizada y más autosuficiente, favoreciendo la disminución del desequilibrio geopolítico que se establece por la concentración de las reservas de recursos fósiles en focos muy restringidos de la Tierra. Esto se traduciría a largo plazo en una disminución de conflictos provocados por los intereses de explotación de este combustible y, al generar un reparto de riqueza de una manera más equitativa, se reduciría gradualmente los agravios económicos que sufren los países poseedores de combustibles fósiles.

## 2. Procesos de producción de hidrógeno

El hidrógeno, salvo en contadas ocasiones, no se encuentra libre en la naturaleza, por lo que se obtiene a partir de las sustancias que lo contienen, como minerales, o hidrocarburos, o a partir del agua, donde se encuentra combinado con el oxígeno.

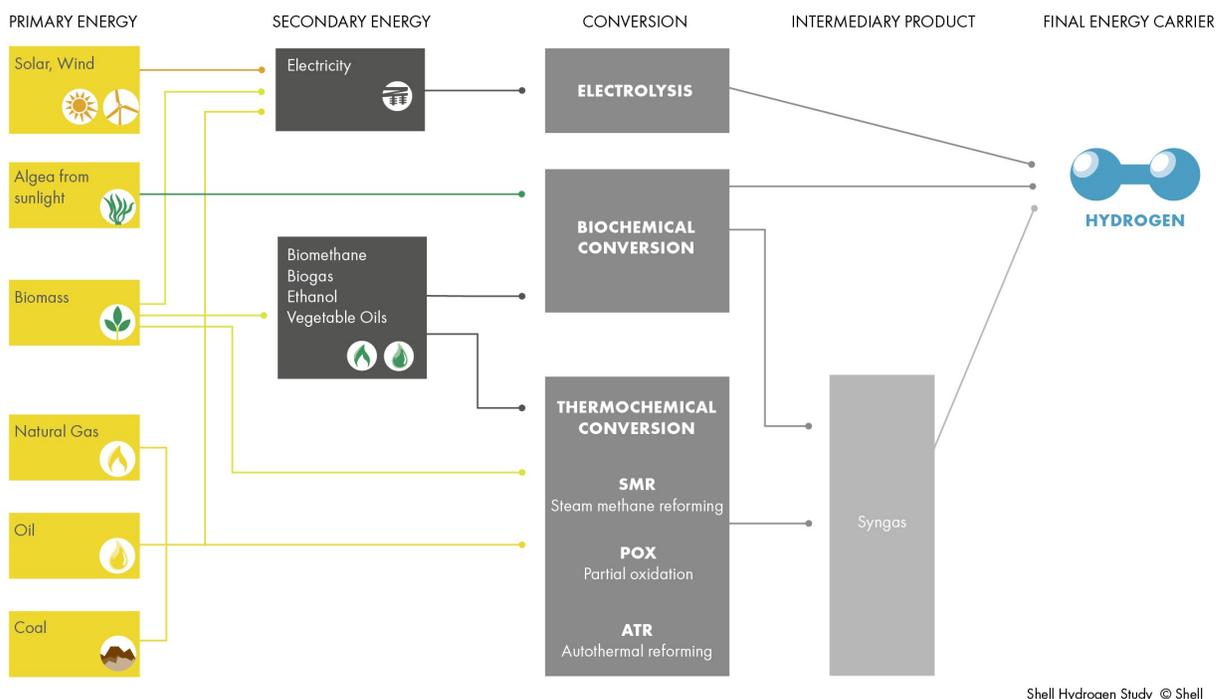


Figura 1: Producción de hidrógeno.

Se producen en el mundo aproximadamente 41 millones de toneladas de hidrógeno, que representan un valor energético de 5 000 TJ y se estima que en el 2040, solo para las aplicaciones en automoción, se necesitarán 150 millones de toneladas en los Estados Unidos [4].

Cabe destacar que a nivel mundial más del 95 % del hidrógeno producido es de origen fósil (un 48 % proviene del gas natural, un 30 % de hidrocarburos líquidos y un 18 % del carbón) y solo con un 4 % es producido a partir de la electrólisis del agua [5]. Dato paradójico si lo que se quiere implantar es una economía del hidrógeno para reducir el consumo de combustibles fósiles. Sin embargo, los expertos consideran que entre el 2020 y el 2024, el 30 % del hidrógeno se producirá mediante energía procedente de fuentes renovables, lo que permitirá disminuir el impacto sobre el medio ambiente.

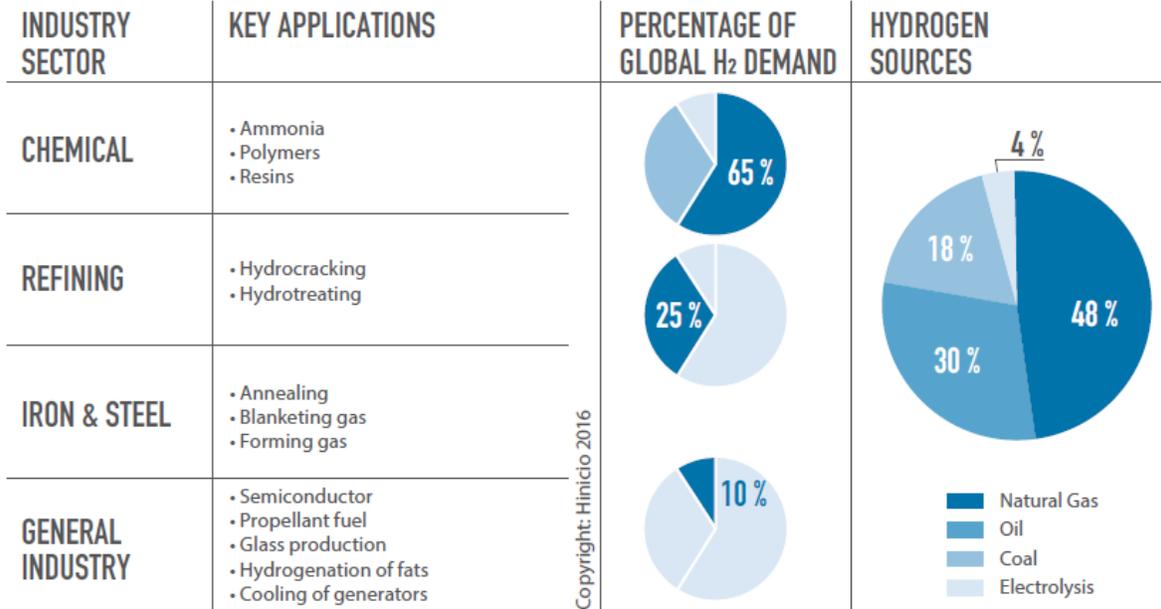


Figura 2: Fuentes de producción de hidrógeno [6].

Vamos a analizar brevemente los dos principales procesos de producción:

**1. Producción a partir de gas natural:**

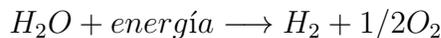
Como se ha mencionado anteriormente, casi un 94 % de la producción de hidrógeno proviene de combustibles fósiles como el metano. Para obtenerlo bastaría con hacerlo reaccionar con agua utilizando un catalizador para facilitar la reacción. Este proceso químico se denomina “reformado con vapor de agua” y requiere del aporte de energía, ya que es un proceso endotérmico, cuya reacción es de la forma:



Es el proceso que presenta menor coste económico a gran escala, pero al usar materia prima de origen fósil conlleva la emisión neta de  $CO_2$ . Estas emisiones son, en la práctica, de aproximadamente 7 kg de  $CO_2$  por kg de hidrógeno producido.

**2. La producción de hidrógeno por electrólisis del agua:**

La electrólisis (termólisis, fotoelectrólisis) del agua consiste en dividir el agua en hidrógeno y oxígeno mediante reacciones de oxidación-reducción. Se consigue haciendo pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito, en este caso el agua:



Durante la electrólisis no se producen emisiones de  $CO_2$  y se obtiene cantidades industriales de  $H_2$  sin demasiada dificultad. La electrólisis se puede producir a

temperaturas altas y bajas.

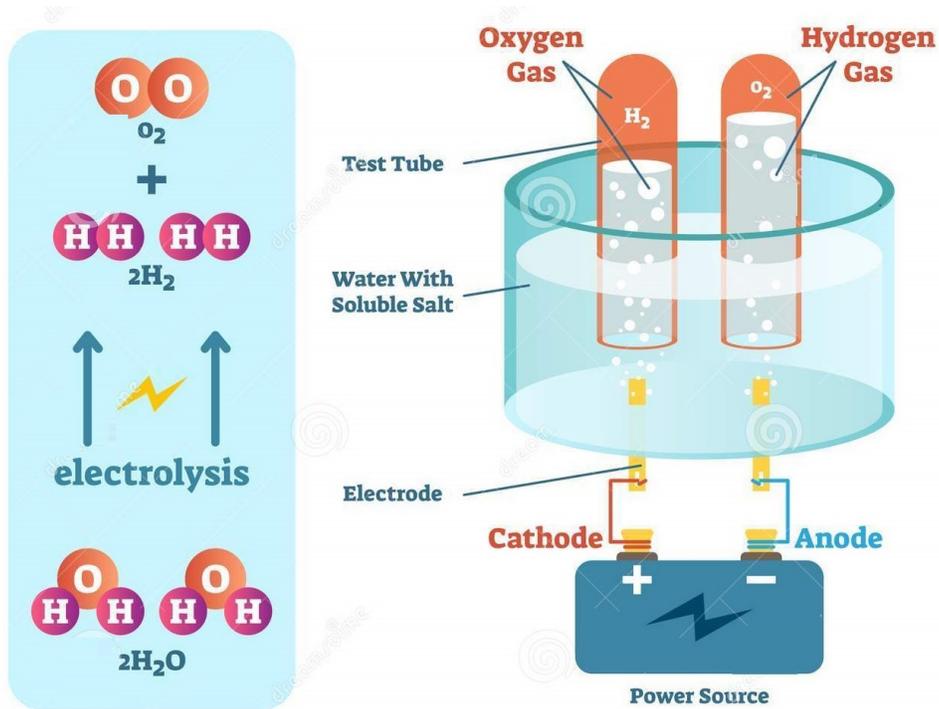


Figura 3: Electrólisis del agua.

De los diferentes tipos de electrólisis que existen, la electrólisis alcalina y PEM (Proton Exchange Membrane), son las principales. Para que la electrólisis sea un proceso factible es necesario que la energía empleada provenga de fuentes de energía renovable.

La electrólisis PEM es la que ha adquirido más peso en los últimos años, ya que permite trabajar a mayores intensidades, generando un hidrógeno más puro a alta presión, logrando así sistemas más compactos y reduciendo los costes asociados a etapas de purificación y compresión. Por otro lado, el hecho de que no requiera el uso de electrolitos corrosivos (como en la electrólisis alcalina), simplifica su mantenimiento [7].

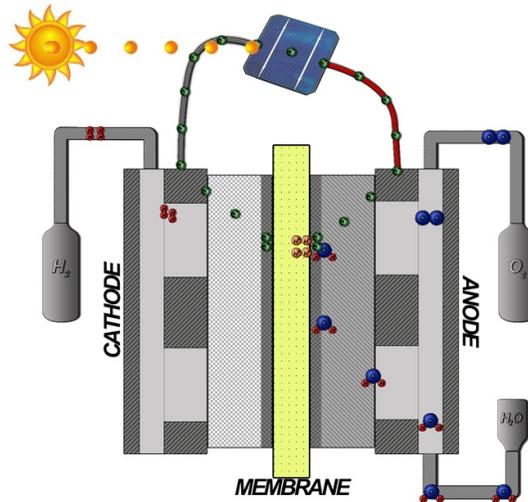
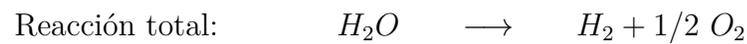
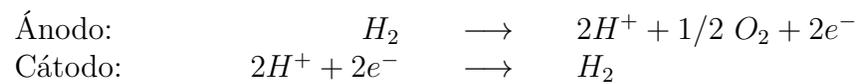


Figura 4: Electrólisis tipo PEM.



Este tipo de sistema puede acoplarse fácilmente a sistemas fluctuantes, como las energías renovables. Sin embargo, la principal desventaja que presenta es su coste, siendo casi el doble que la alcalina debido tanto al material que habitualmente se emplea (placas bipolares, comúnmente de grafito), como a las técnicas usadas para su fabricación.

### 3. Almacenamiento de hidrógeno

Los problemas principales que vamos a encontrar a la hora de almacenar hidrógeno van a estar relacionados con la capacidad y la seguridad. Por un lado, es un gas de naturaleza combustible que debe ser almacenado a elevadas presiones cuando se encuentra en estado gaseoso y, por otro lado, para su uso en automóviles se requieren depósitos grandes para poder tener suficiente autonomía, lo que conlleva problemas de sobrepeso y riesgo. Para alcanzar la densidad volumétrica de energía del gasóleo, el hidrógeno se debería comprimir a 350 MPa. El almacenamiento de hidrógeno es esencialmente un problema de volumen y esto es crítico en el caso de sistemas móviles.

Un buen sistema de almacenamiento de hidrógeno debe ser simultáneamente ligero y compacto. Existen diversos sistemas de almacenamiento de hidrógeno dependiendo de cuál vaya a ser la aplicación final. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (Department of Energy, DOE) resume las distintas alternativas para el almacenamiento de hidrógeno en el siguiente gráfico, en el que se relaciona la capacidad gravimétrica con la densidad volumétrica de masa:

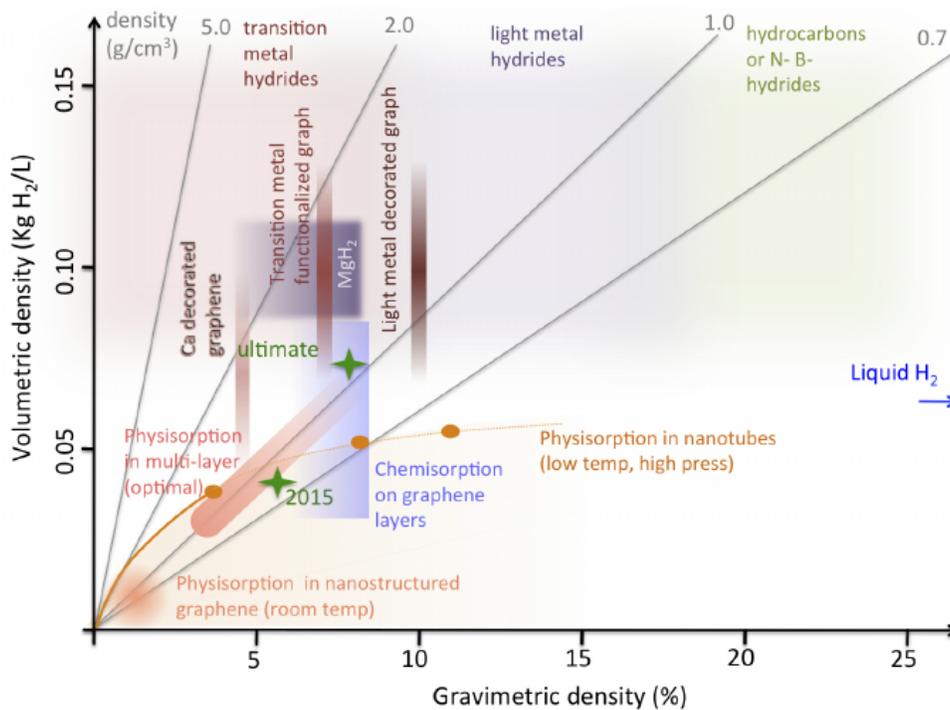


Figura 5: Capacidad gravimétrica vs capacidad volumétrica para diferentes materiales [10].

Por un lado la capacidad gravimétrica da cuenta de la cantidad de masa de  $H_2$  al-

macenado. Se suele expresar en % en masa.

$$\% \text{ en masa} = \frac{\text{masa}_{H_2}}{\text{masa}_{\text{adsorbente}} + \text{masa}_{H_2}} \cdot 100 \quad (1)$$

Es muy importante una medición precisa de la densidad del esqueleto de la estructura o el volumen vacío del adsorbente que se vaya a emplear para almacenar el  $H_2$ .

La capacidad gravimétrica tiene sentido desde una perspectiva práctica, porque es una medida de la masa de hidrógeno que realmente se puede liberar de un material de almacenamiento. Por otro lado, la densidad volumétrica es la masa del hidrógeno almacenado entre el volumen del sistema. Se suele expresar en  $kg/L$ .

Las dificultades a la hora de almacenar el hidrógeno se deben a su baja densidad volumétrica de energía (8 MJ/L), mucho menor que la de la gasolina (32 MJ/L). Un litro de hidrógeno líquido tiene tres veces menos energía que un litro de gasolina. Además, al ser un gas tan volátil bajo condiciones ambientales, para su uso a bordo de vehículos debe comprimirse a presiones muy elevadas o almacenarse criogénicamente, lo cual aumenta sustancialmente el peso del vehículo y cuesta energía. El coste es de un 4-8 % de la energía del hidrógeno, en el caso de comprimirse y si se licua, el coste está en torno al 40 % de su energía. En el caso de grandes estaciones productoras de hidrógeno, se necesitan también enormes depósitos de almacenamiento para conservar lo producido durante varios días, por lo que se ha propuesto su almacenamiento en cavernas subterráneas.

Además de los ya mencionados problemas, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno se enfrentan a retos relacionados con el coste, la durabilidad/operatividad, los tiempos de carga/descarga, la calidad del combustible, la eficiencia y la seguridad, etc. que pueden limitar la comercialización generalizada de vehículos de hidrógeno. Por lo tanto, el objetivo es diseñar materiales de bajo coste y peso ligero que puedan almacenar rápida y reversiblemente hidrógeno cerca de las condiciones ambientales a una densidad igual o mayor que la del hidrógeno líquido.

Los diferentes tipos de almacenamiento de hidrógeno, según el estado en el que se encuentre, se enumeran a continuación.

### 3.1. Gaseoso -“Hidrógeno gaseoso comprimido”

Dependiendo de sus futuras aplicaciones, estacionarias o móviles, se utilizan recipientes, botellas convencionales de acero o tanques ligeros de fibra de carbono que han demostrado su capacidad de operar a presiones de 35 MPa.

Para las aplicaciones móviles se busca una alta capacidad, lo que obliga a que las presiones rondan de 20 a 70 MPa, con un gasto de compresión del 8 al 15 %. Un almacenamiento a esta presión, 35 MPa, puede ser suficiente para la operación de autobuses, pero para turismos se requieren presiones más elevadas con el objetivo de reducir el volumen total del tanque.

El almacenamiento de hidrógeno subterráneo es una forma factible de almacenarlo en grandes cantidades: en pozos de petróleo o de gas agotados, o en cavernas porosas de acuíferos subterráneos con pérdidas entre el 1 y el 3 %.

### 3.2. Líquido - “Hidrógeno líquido”

El hidrógeno se enfría hasta su licuefacción a  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantiene en tanques o cilindros criogénicos especiales a 1.5 MPa.

Este proceso se lleva a cabo en recipientes de almacenamiento aislados por vacío, llamados Dewar, o bien mediante tanques de doble capa que contienen otro fluido criogénico intermedio, como puede ser el nitrógeno líquido, cuyo peso y volumen son menores que los del caso anterior.

La menor presión disminuye el riesgo, pero se necesitan grandes cantidades de energía tanto para licuar el hidrógeno como para mantener los tanques frescos para evitar posibles fugas.

Mencionar que la molécula de hidrógeno se puede hallar de dos formas distintas en la naturaleza: orto-hidrógeno (con espín paralelo) y para-hidrógeno (con espín anti-paralelo). Esta última configuración tiene el menor nivel de energía, sin embargo la configuración orto tiene el triple de niveles de energía disponibles.

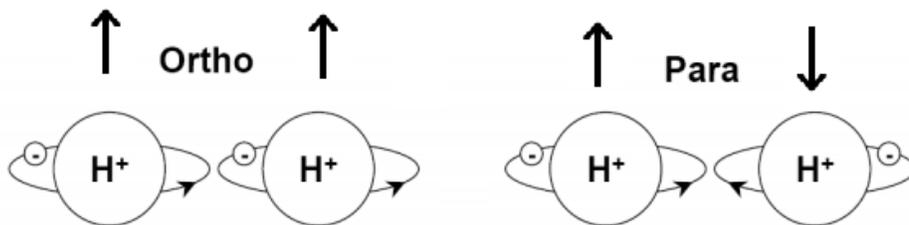


Figura 6: Orto-hidrógeno y para-hidrógeno.

A temperatura ambiente y superiores, el hidrógeno en equilibrio está formado por un 75 % en forma orto y un 25 % en forma para. A temperatura de 20.3 K estos porcentajes varían hasta alcanzar un 99.7 % en forma para.

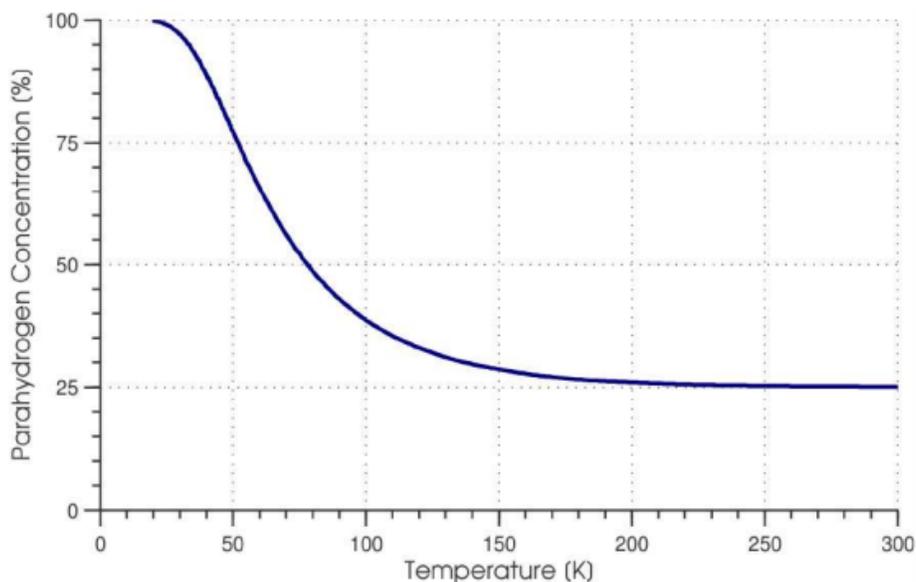


Figura 7: Concentración de para-hidrógeno en función de la temperatura [14].

De modo que el almacenamiento de  $H_2$  líquido de larga duración requiere la conversión del hidrógeno de su forma orto a su forma para, pero si se rebaja la temperatura del hidrógeno de temperatura ambiente hasta su temperatura de licuación sin presencia de un catalizador (que suelen ser de carbón activado o de óxido férrico) que acelere la conversión de orto-hidrógeno a para-hidrógeno, puede suceder que el hidrógeno aún posea importantes cantidades de orto-hidrógeno. En un periodo de diez días, ese orto-hidrógeno se convertirá en para-hidrógeno mediante una reacción exotérmica, la cual liberará una importante cantidad de calor, vaporizando la mayor parte del hidrógeno almacenado (hasta un 50 %)[14], por lo que para este almacenamiento son necesarios unos tanques muy aislados, con el objetivo de evitar que el hidrógeno pase a vapor. Los tanques suelen ser esféricos para minimizar la superficie de transferencia de calor por unidad de volumen. En caso contrario, podría ocurrir que un vehículo con hidrógeno líquido aparcado durante una semana perdiera combustible de forma sustancial.

### 3.3. Sólido - “Hidrógeno líquido adsorbido a absorbido”

Primero vamos a plantear las diferencias entre adsorción y absorción:

- Adsorción: Captura y retención de las moléculas de un determinado componente, en este caso hidrógeno, en la propia superficie de un material (MOFs en nuestra simulación). Puede ser fisisorción o quimisorción.

- Absorción: Adhesión en el interior del material. Las moléculas penetran en la superficie del material y se integran en su estructura.

Las moléculas adheridas en las superficies de los poros de un material poroso están en el interior del material, pero están adsorbidas por fisisorción, no están absorbidas.

Para evitar los inconvenientes del almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido o licuado se pueden utilizar materiales que pueden adsorber y desorber grandes cantidades de hidrógeno en estado fluido (gas, líquido).

Es una forma segura de almacenamiento. Se almacena en forma de hidruros o físicamente adsorbido en materiales nanoporosos como carbones nanoporosos, MOFs, zeolitas, etc. El peso y el volumen son elevados, para disponer de un equivalente a 30 L de gasolina se necesitan unos 640 kg de hidruros. Aun así es un modo de almacenamiento mucho más seguro que los tanques a presión, ya que la rotura de un recipiente con estos hidruros no supondría un grave problema, pero solo pueden almacenar en torno a un 2-4 % de su peso en hidrógeno.

Los diferentes mecanismos de almacenamiento de hidrógeno en un sólido son mencionados y explicados a continuación.

### 3.3.1. Quimisorción

Es un proceso químico por el cual los átomos, iones o moléculas son atrapados en la superficie o en el interior del material. El adsorbato pierde su identidad y se distribuye formando monocapas en la superficie o se integra en la estructura del sólido, siendo por tanto un proceso irreversible.

La quimisorción implica que la molécula, en este caso de hidrógeno, se disocia en átomos que se enlazan químicamente con los átomos del sólido, bien integrándose a la red del sólido, o bien mediante la formación de un nuevo compuesto químico, como ocurre con los hidruros metálicos.

Normalmente es un proceso exotérmico, donde la entalpía de quimisorción, es decir, la energía liberada, es del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,  $\Delta H_{ads} = - (100-500) \text{ kJ/mol}$ .

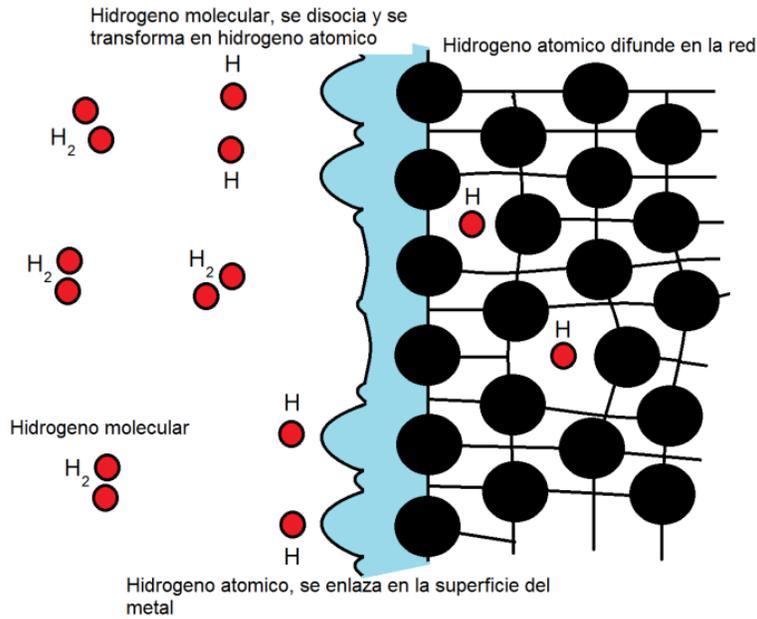


Figura 8: Quimisorción de hidrógeno en un hidruro metálico.

El almacenamiento de hidrógeno en hidruros se debe a que existen metales que son más propensos a combinarse con el hidrógeno mediante enlaces que no suelen ser muy fuertes, lo cual permite que, con un poco de calor, puedan ser rotos, por lo que es un proceso totalmente reversible, pero a temperaturas elevadas.

La utilización de hidruros para el almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos presenta algunas ventajas, ya que se puede conseguir una densidad de hidrógeno dentro del hidruro mayor que la del hidrógeno líquido. También destaca la seguridad, ya que son más seguros que los depósitos convencionales de gasolina. Por otro lado, los principales problemas que presenta el almacenamiento de hidrógeno en los hidruros son:

- El almacenamiento solo es reversible a elevadas temperaturas. A temperatura ambiente gran parte del hidrógeno no es liberado, no es reversible.
- Su elevado peso provoca una reducción de la relación potencia/peso.
- La velocidad de desorción es elevada a altas temperaturas y muy lenta a temperatura ambiente, lo que se traduce en que el tiempo de recarga de un depósito normal sería de unos 15 minutos, tiempo muy superior a los 3 minutos a los que estamos acostumbrados.

### 3.3.2. Fisisorción

Es un proceso físico reversible en el que no intervienen reacciones químicas en la adhesión en el adsorbente. La interacción se da por fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas. Al ser una interacción débil, el adsorbato conserva su identidad, aunque es probable que su estructura geométrica se vea distorsionada.

La fisisorción no implica un cambio significativo en la estructura electrónica de las especies implicadas.

Es un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados,  $\Delta H_{ads}$ , aproximadamente entre 4-10 kJ/mol, son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.

La fisisorción suele ser un proceso multicapa.

El almacenamiento a través de la fisisorción se realiza principalmente en materiales porosos y nanoestructurados, como en nanotubos, zeolitas, MOFs, etc., debido a las altas relaciones superficie/volumen que contribuyen significativamente a la capacidad de almacenamiento por fisisorción.

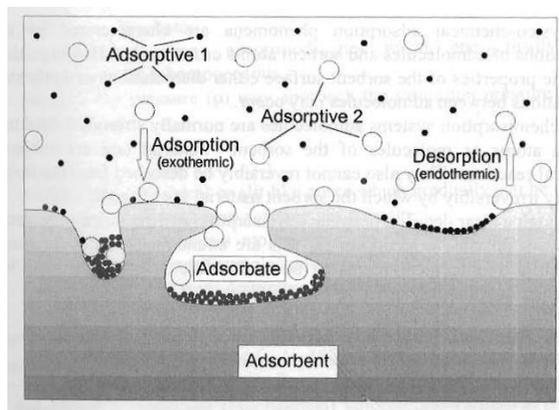


Figura 9: Fisisorción.

La accesibilidad de los poros internos viene dada por la estructura de la superficie externa, mientras que el grado de fisisorción está limitado por el área de la superficie interna.

El adsorbato, en este caso el  $H_2$  se transporta a través del volumen vacío del material y la fisisorción se produce en la superficie del mismo con un efecto mínimo en la estructura del adsorbente.

Al ser un proceso reversible todas las moléculas adsorbidas pueden recuperarse disminuyendo la presión o aumentando la temperatura.

Para las aplicaciones móviles es necesario conseguir almacenar hidrógeno a altas densidades gravimétricas y volumétricas, de forma segura, ligera y económica y al mismo

tiempo, que dichos vehículos puedan poseer autonomía suficiente, operar a temperaturas y presiones moderadas y poder repostar de forma rápida y segura. Es aquí donde entran en juego los MOFs, debido a su superficie específica excepcionalmente alta y su estructura químicamente ajustable.

## 4. Metal Organic Frameworks, MOFs

Fueron descubiertos hace décadas, pero hubo que esperar hasta los años 90, cuando se demostró que estos materiales poseían porosidad permanente, para que se despertara un importante interés por ellos.

Son polímeros de coordinación cristalinos, microporosos (el diámetro de sus poros es inferior a 20 Å), híbridos, formados por estructuras tridimensionales de iones metálicos unidos por puentes orgánicos. Sus estructuras microporosas pueden alcanzar superficies específicas estimadas de más de 7 000  $m^2/g$  y un volumen específico de poro superior a 4  $cm^3/g$ .

Su estructura es de la siguiente forma:

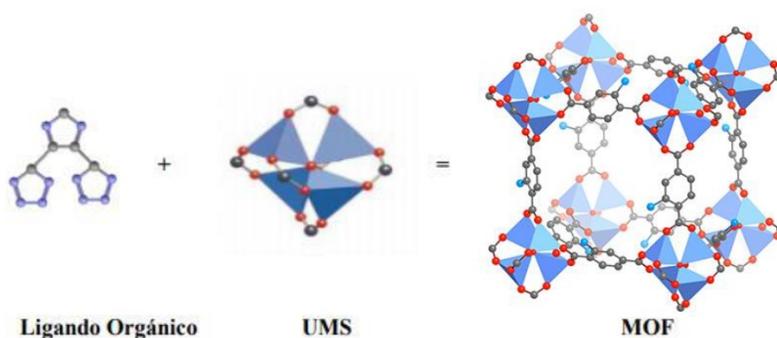


Figura 10: Composición y estructura de un Metal-Organic-Framework.

donde las unidades moleculares secundarias (UMS) son figuras geométricas simples, que representan los clústeres inorgánicos que se encuentran enlazados a los ligandos orgánicos para formar la estructura final, es decir, los óxidos de metal son los enganches, donde se adhiere la molécula que queremos atrapar, y los compuestos orgánicos son las ligaduras que los mantienen unidos formando la estructura porosa.

Gracias a este tipo de estructura se puede generar infinitud de MOFs con diferente geometría y conectividad, variando los centros metálicos y los grupos funcionales de los ligandos.

Dependiendo de la molécula que se quiera capturar se empleará un óxido de metal u otro, pero si lo que queremos modificar es el tamaño del poro, lo que se debe variar es el compuesto orgánico empleado.

La variación del tamaño de las moléculas orgánicas no influye en las características de estas UMS, lo que da lugar al concepto de expansión isoreticular, donde la simple variación en la longitud del ligando produce estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de los poros y, por tanto, en la superficie específica y en las propiedades de adsorción.

El aumento en la longitud de los ligandos en ocasiones se traduce en la aparición de redes interpenetradas que veremos más adelante.

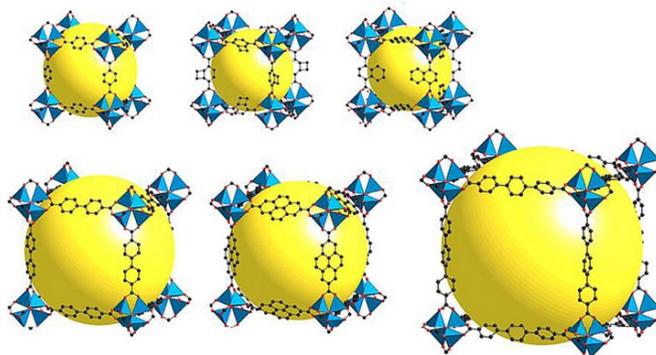


Figura 11: Expansión reticular MOF-5 [20].

Las dos UMS de construcción metálicas más representativas en la formación de materiales tipo MOF, son las del HKUST-1 y el MOF-5 [21].

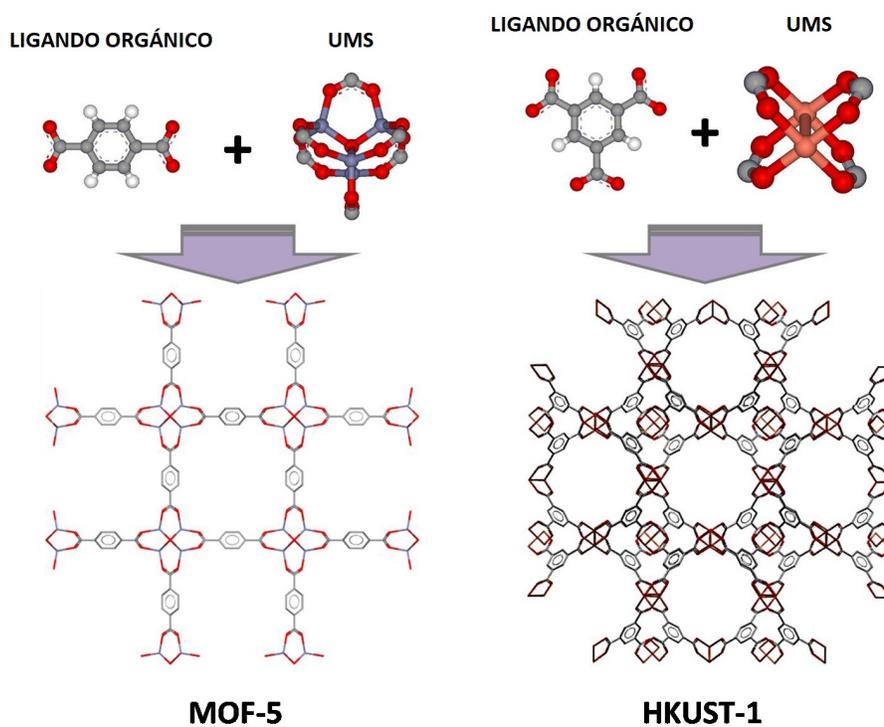


Figura 12: Estructura de los materiales MOF-5 y HKUST-1. Gris: C, blanco: H, rojo, O, morado: Zn, naranja: Cu.

En comparación con los materiales inorgánicos microporosos utilizados normalmente como las zeolitas, el poder controlar la arquitectura y la funcionalidad de los poros hace que tengan estructuras más flexibles, es decir, se pueden sintetizar MOFs con estructuras similares pero diferentes poros, consiguiendo estructuras cristalinas abiertas capaces de soportar la porosidad permanente y evitar el colapso en ausencia de molécula huésped.

#### 4.1. Propiedades

- **Versatilidad estructural y de composición:** la gran variedad de posibles ligandos orgánicos y metales que se pueden utilizar para su formación da lugar a que haya más de 60 000 clases diferentes de MOFs.  
Son materiales muy versátiles que pueden ser empleados en una gran variedad de campos, como la óptica, el magnetismo, la catálisis, etc.
- **Tamaño de los poros:** dependiendo del compuesto orgánico empleado se pueden desarrollar con poros más grandes, para aumentar la adsorción o admitir moléculas más voluminosas, o bien poros más pequeños para aumentar la interacción molecular por efecto de confinamiento.  
Para el almacenamiento de hidrógeno es mejor usar poros pequeños (de unos 7 a 10 Å de diámetro) para que el confinamiento sea más efectivo, ya que las moléculas de  $H_2$  que se encuentren cerca del centro del poro apenas experimentarán alguna atracción de la superficie de las paredes del mismo.
- **Accesibilidad a los centros metálicos:** esto facilita que las interacciones con las moléculas del material que se quiera adsorber sean más directas y eficientes, favoreciendo la adsorción selectiva.

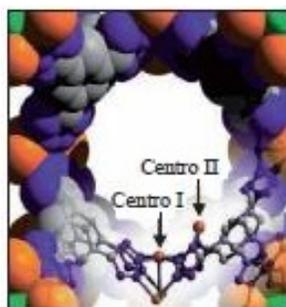


Figura 13: Centros metálicos del MOF Mn-BTT.

- **Flexibilidad de la estructura:** algunos MOFs tienen la capacidad de hincharse y deshincharse, de forma que la red puede sufrir considerables cambios estructurales reversibles por la presencia/ausencia de una molécula huésped. Hacia 1999

se sintetizó el primer MOF que presentaba esta propiedad.

- Superficie específica elevada:** la superficie específica es el cociente entre la superficie y la unidad de masa. Se puede simplificar diciendo que cuantos más poros presente el material, mayor será el valor de la superficie específica y mayor será su capacidad de adsorción.

A temperaturas criogénicas y presiones de 7 MPa se han logrado, en MOFs, capacidades gravimétricas de almacenamiento de hidrógeno superiores al 7% en masa.

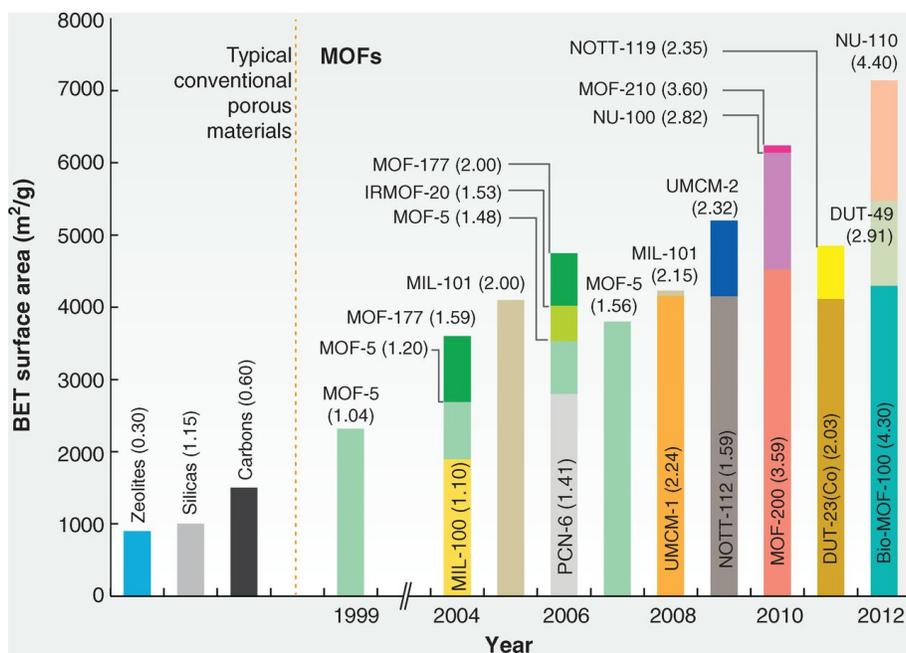


Figura 14: Superficie específica de diferentes materiales porosos. El valor entre paréntesis representa el volumen específico del poro en  $cm^3/g$  [25].

- Interpenetración de la estructura:** como avanzamos al principio, este fenómeno consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente entrecruzadas, debido a un intercrecimiento de las redes, sin que exista enlace químico alguno entre ellas y sin que exista un cambio aparente en la estructura del material.

Sintéticamente es muy difícil controlar este proceso. A través de él se consigue maximizar el área expuesta de las redes individuales, pero en la práctica resulta complicado mantenerla después de evacuar las moléculas huésped. Por ello, a veces es preferible un entretejido, en el que existe una unión física entre las redes, para lograr mayor rigidez tras su evacuación.

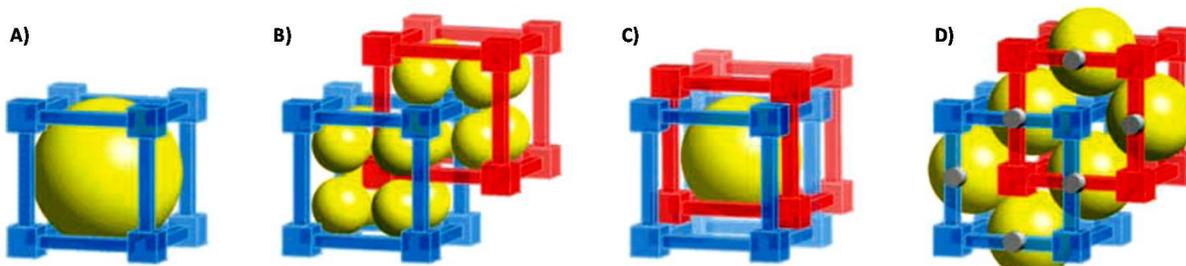


Figura 15: Representación de diferentes tipo de interpenetración para el MOF-5: a) red sencilla, b) interpenetración, c) entretejido y d) modo de entretejido en el que existe contacto entre las redes, de modo que se unen los ligandos en su mitad.

Esta propiedad es exclusiva de algunos MOFs de muy baja densidad de red debido a que son materiales más huecos que porosos. Este fenómeno aumenta la estabilidad térmica y mecánica del material y, por otro lado, el subdividir los poros del material en poros más pequeños incrementa la energía de interacción con los adsorbatos y permite discriminar a ciertas moléculas por tamaño.

Es por todas estas propiedades y por el hecho de que se producen de forma sencilla y ambientalmente limpia por lo que destacan frente a otros materiales para ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno. Pero esa no es su única utilidad. También destacan por su capacidad para filtrar  $CO_2$  de mezclas de gases, evitando que llegue a la atmósfera. Su exposición a la luz solar permite liberar hasta un 64% del  $CO_2$  almacenado.

Su capacidad de adsorción es alta, especialmente a presiones elevadas. A presión atmosférica se sitúa en torno al 10% en masa.

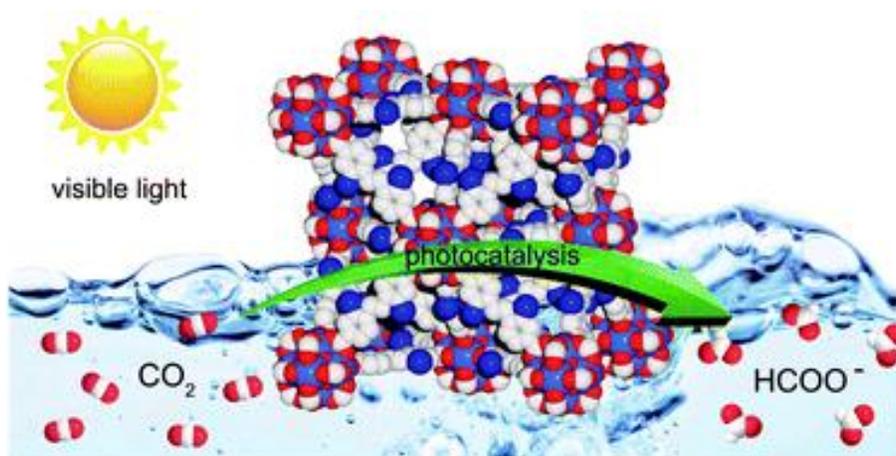


Figura 16: Reducción de  $CO_2$  con ayuda de un MOF.

La principal desventaja de estos materiales es que algunos son inestables al llenarlos de agua, como es el caso del MOF-5, que pierde su cristalinidad. También tienen peor estabilidad térmica que las zeolitas, debido a la degradación de la parte orgánica a temperaturas entre 300 y 450° C, dependiendo del MOF.

El HKUST-1, entre otros, ya es sintetizado a escala industrial por BASF y comercializado por Sigma-Aldrich bajo el nombre de Basolite [26].

El MOF-5 destaca frente al HKUST-1 por su elevada capacidad gravimétrica, además de ser uno de los materiales que posee mayor capacidad volumétrica, debido a su elevada superficie específica, siendo un MOF de referencia del Centro de Excelencia en Ingeniería de Almacenamiento de hidrógeno (HSECoE). El MOF-5 se ha propuesto como un soporte capaz de almacenar hidrógeno a presiones seguras, pero aún no se han alcanzado las especificaciones adecuadas para su desarrollo comercial, ya que a temperaturas moderadas, la cantidad de hidrógeno almacenada no es lo suficientemente elevada.

Entre los MOFs con mayor capacidad de adsorción destaca el MOF-210, sintetizado en 2010, y el NU-100, capaces de adsorber un 9.05 % y 7.9 % en masa de hidrógeno en exceso, respectivamente, a 77 K y una presión de 6 MPa. Ambos materiales presentan superficies específicas superiores a 6 100  $m^2/g$  y un excepcional volumen de poro que hace que la cantidad total almacenada se sitúe, en ambos casos, ligeramente por encima del 14 % en masa total de hidrógeno .

En abril de este año, un equipo de investigadores de la Universidad de Michigan, sintetizó nuevos MOFs estableciendo un nuevo récord para la capacidad gravimétrica de almacenamiento del hidrógeno. Estos tres MOFs se denominan SNU-70, UMCM-9 y PCN-610 / NU-100.

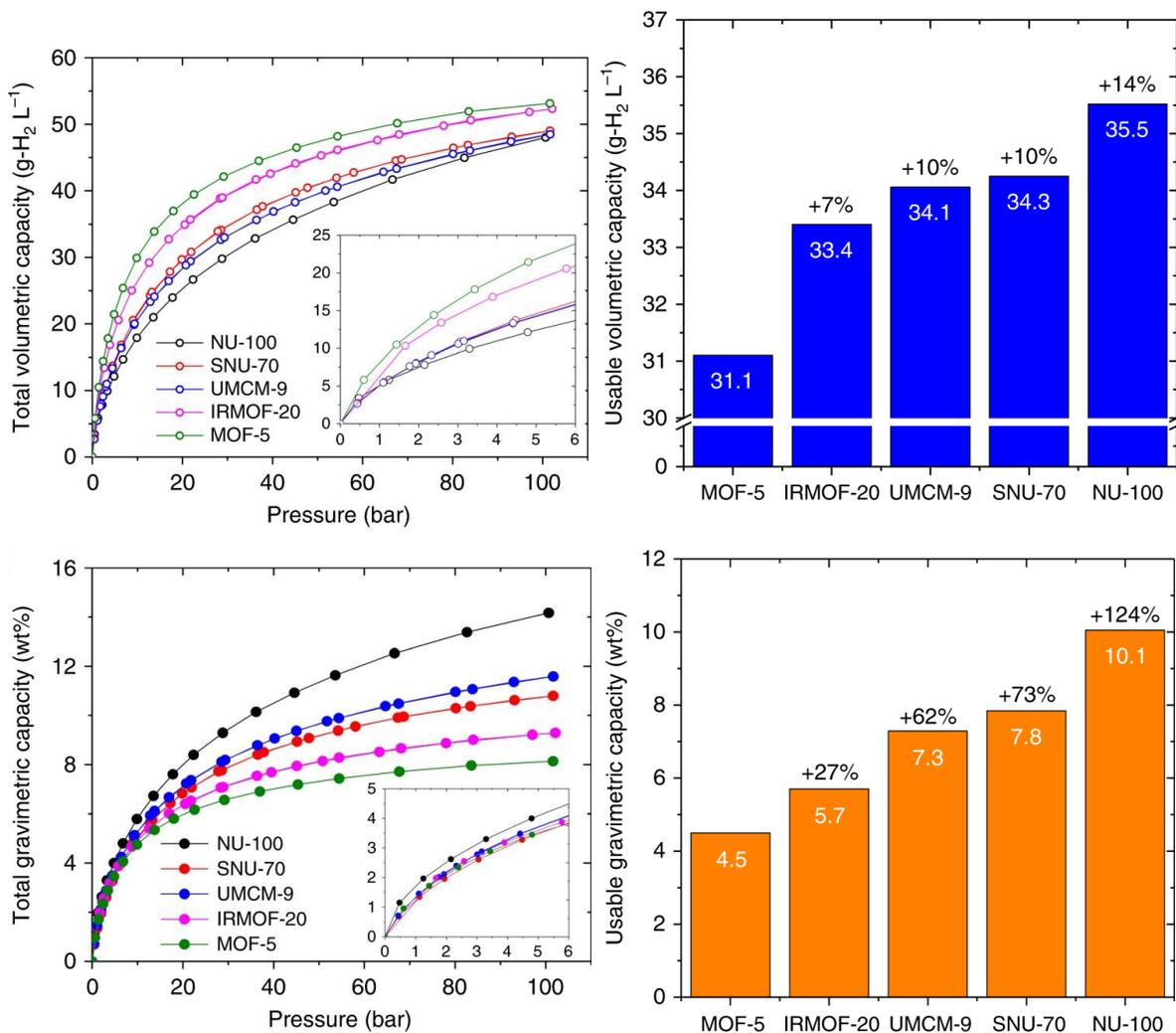


Figura 17: Isothermas de adsorción del hidrógeno para diferentes materiales a 77K.

Tanto la capacidad gravimétrica del SNU-70, con 7.3% en masa de  $H_2$ , como la del PCN-610 / NU-100, con un 10.0% en masa, superan a la del MOF-5, que llegaba hasta un 4.5% en masa, siendo PCN-610 / NU-100 el de mayor capacidad tanto volumétrica como gravimétrica desarrollado hasta la fecha.

## 5. Descripción del sistema: moléculas de $H_2$ en el interior de los poros

Todas las propiedades de almacenamiento están determinadas por las relaciones entre las variables concentración, masa de la muestra, temperatura, presión, ciclo y tiempo.

Las reacciones de adsorción y desorción pueden ser altamente exotérmicas y endotérmicas respectivamente. Si la liberación es muy endotérmica, es posible que se deba suministrar calor al sistema y por el contrario, cuando la recarga es muy exotérmica, deberá controlarse la liberación de calor.

La fisisorción de  $H_2$  se produce por las interacciones de dispersión atractivas (fuerzas de Van der Waals dipolo inducido–dipolo inducido o dipolo-dipolo inducido) y la repulsión de corto alcance. Dado que el hidrógeno contiene solo dos electrones, las interacciones de dispersión son débiles, por lo que a temperaturas criogénicas las moléculas tienen una energía cinética lo suficientemente baja como para que dominen las fuerzas de Van der Waals, lo que permite que el hidrógeno se una al sustrato, como veremos en los resultados experimentales.

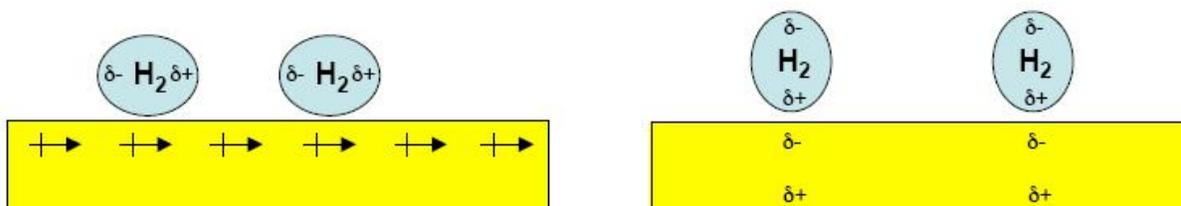


Figura 18: Izquierda: Interacción de Van der Waals: dipolo - dipolo inducido.  
Derecha: Interacción de Van der Waals: dipolo inducido - dipolo inducido.

En los materiales microporosos, los potenciales atractivos de las paredes opuestas pueden solaparse, lo que conduce a una zona de potencial más atractivo y a aumentar la capacidad de almacenamiento.

Dichas fuerzas intermoleculares entre las moléculas de hidrógeno y los átomos de la superficie, crean una región cerca de la superficie del material donde la densidad local de gas hidrógeno es más elevada que en la mayor parte del gas libre no adsorbido. Esta región se llama fase adsorbida, fisisorbida o capa límite, y puede extenderse varios diámetros de moléculas de hidrógeno desde la superficie del sólido.

Como es difícil cuantificar la extensión de hidrógeno en esa capa límite, el químico físico J. W. Gibbs propuso el concepto de exceso de superficie (Gibbs Surface Excess), una medida del hidrógeno adicional almacenado en la capa límite.

Este exceso de adsorción se refiere a la cantidad de  $H_2$  adsorbido en las superficies internas del material. Este fenómeno se da principalmente en MOFs, aerogeles, carbones nanoestructurado, etc.

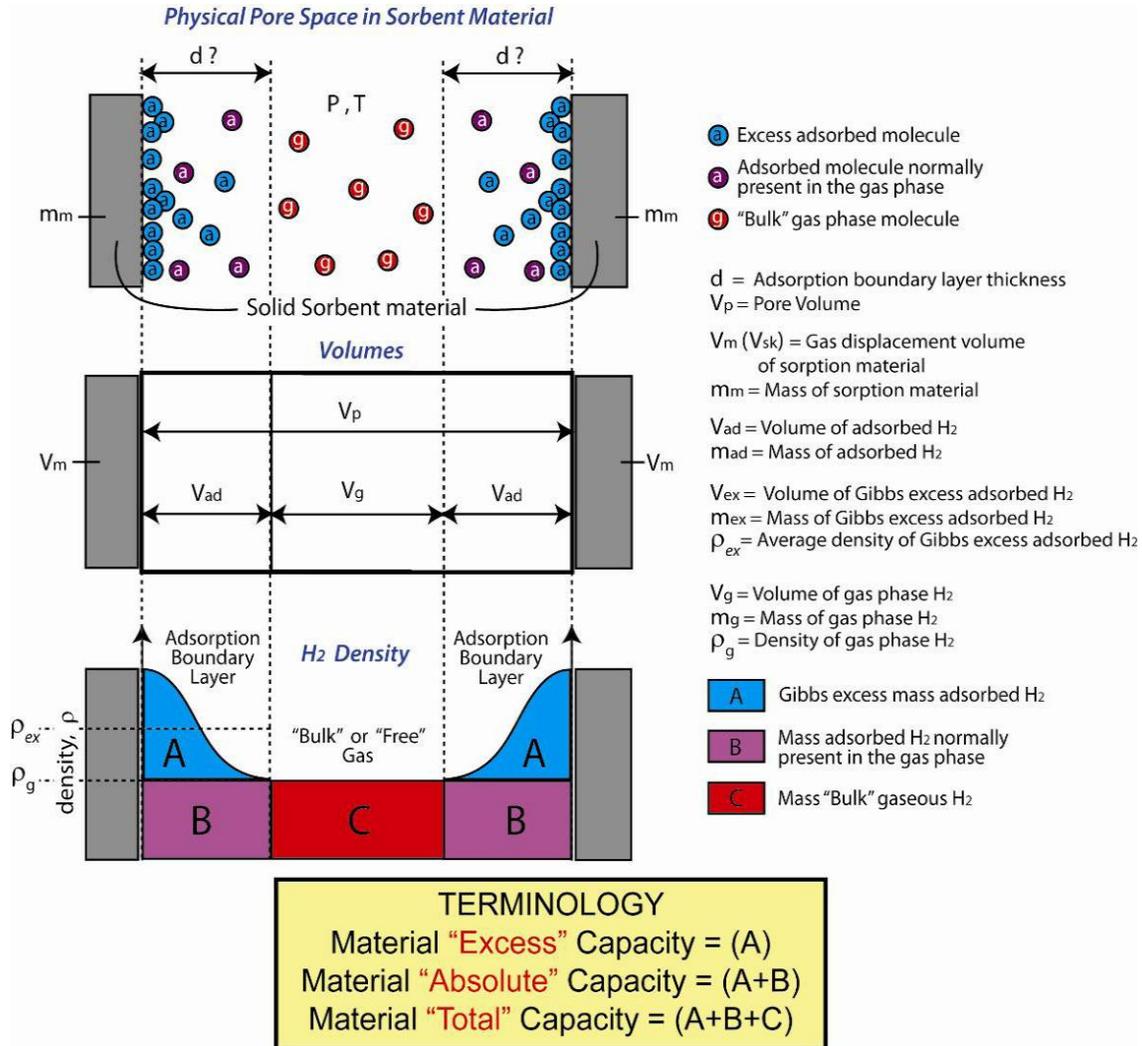


Figura 19: Distribución del hidrógeno en el interior de un poro [29].

Podemos ver en la gráfica anterior las diferentes fases en las que se almacena el  $H_2$ . Por un lado, tenemos las moléculas azules y moradas, que representan hidrógeno adsorbido en la superficie del material poroso (fase fisiorbida); y por otro lado, en rojo, las moléculas de hidrógeno almacenadas únicamente por presión (fase comprimida). La parte coloreada de azul corresponde al hidrógeno adicional almacenado en la capa límite (morada). Representa el concepto de exceso de superficie de Gibbs mencionado anteriormente. La parte roja es el hidrógeno no adsorbido.

Como consecuencia, la capacidad total de almacenamiento del material será la su-

ma de la capacidad debida a la adsorción en la superficie y la capacidad debida a la compresión dentro de los poros. Dicha capacidad total es la empleada para comparar materiales y permite determinar la densidad de almacenamiento volumétrico dentro del compuesto, que es una de las principales consideraciones a la hora de seleccionar un material para el almacenamiento de hidrógeno.

Es muy importante a la hora de analizar los datos de las mediciones de fisisorción distinguir entre la capacidad en exceso, la absoluta y la total. En la siguiente imagen se ven explicadas dichas diferencias.

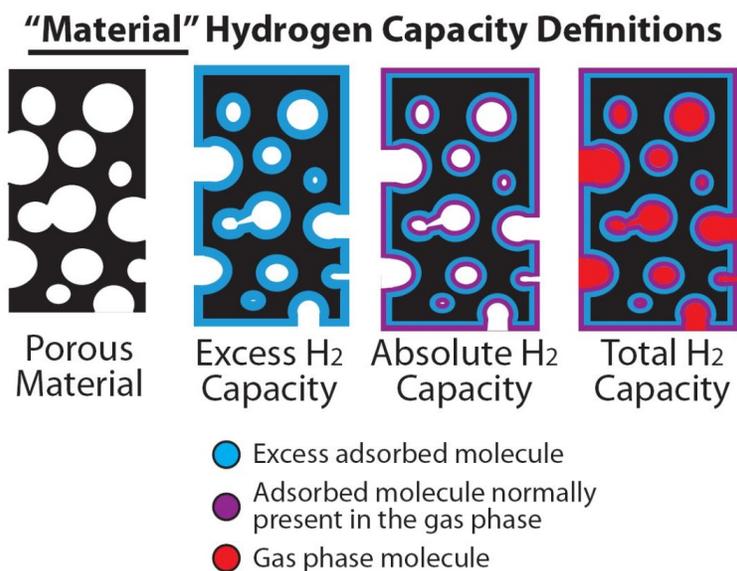
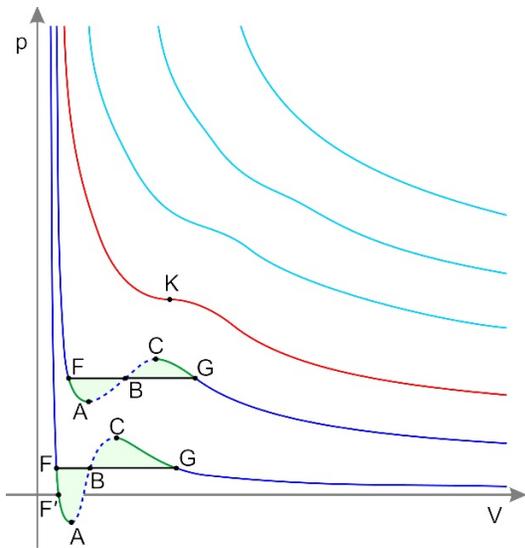


Figura 20: Distribución del hidrógeno en el interior de un poro [29].

En la figura anterior podemos ver cómo los poros del material pueden contener tanto gas libre como adsorbido en el interior de los poros.

Es importante destacar que en casi todos los estudios de fisisorción del hidrógeno la muestra se mantiene a temperaturas muy superiores a la temperatura crítica,  $T_c$ , del hidrógeno (33 K), temperatura por encima de la cual no se puede licuar un gas por compresión y, por lo tanto, el hidrógeno es un fluido supercrítico. Al ser un fluido se va a comportar como un gas y como un líquido. El hecho de que se comporte como un gas es lo que permite que se pueda desorber sin deteriorar la superficie de los poros.

Las isothermas supercríticas se caracterizan generalmente por una disminución de la cantidad de adsorción de saturación con la temperatura.



- **Punto K:** punto crítico.
- **Curva roja:** isoterma crítica.
- **Curvas azul oscuro:** isotermas debajo de  $T_c$ .
- **Curvas azul claro:** isotermas supercríticas.
- **Punto G:** punto de rocío.
- **Punto F:** punto de ebullición.
- **Línea FG:** equilibrio de fases líquida y gaseosa.
- **Sección FA:** líquido supercalentado.
- **Sección F'A:** líquido viscoso ( $p < 0$ ).
- **Sección AC:** físicamente imposible.
- **Sección CG:** vapor superenfriado.
- **Sección a la izquierda del punto F:** líquido normal.
- **Gráfica a la derecha del punto G:** gas normal.
- **Secciones verdes:** estados metaestables.

Cuadro 1: Isotermas de gases reales [30].

Se encontró que la adsorción supercrítica en varios MOFs cercanos a la saturación, conducía al llenado completo de la estructura porosa con hidrógeno, que exhibía propiedades de estado esencialmente líquido .

## 6. Pilas de combustible

¿Cómo sacar partido al hidrógeno almacenado? A través de las pilas de combustible. Una pila de combustible es un sistema electroquímico que convierte la energía química del  $H_2$  directamente en energía eléctrica obteniendo como subproductos de la reacción agua y calor, llegando a alcanzar eficiencias del 70 %. A diferencia de las baterías convencionales, los reactantes son suministrados constantemente a la pila, y los productos de reacción, eliminados. El inconveniente fundamental que presentan es su baja tensión, de en torno a un voltio, pero basta con unir varias células en serie para conseguir una tensión más elevada. Estas células en serie son lo que se denomina stack.

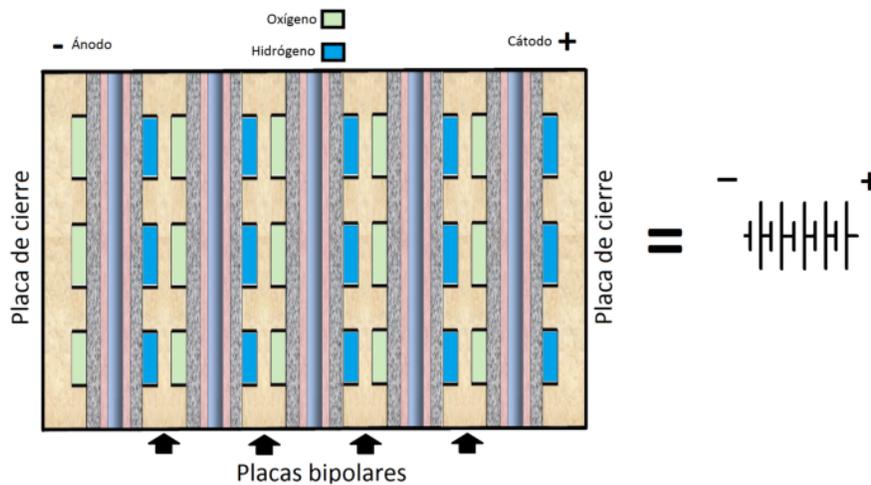


Figura 21: Configuración stack pila de combustible de 5 células. Pila de membrana polimérica.

Llamaremos pila de combustible a todos los elementos integrados, y célula de combustible, a la unidad fundamental.

A pesar de que parezca algo nuevo, en realidad, los principios en los que se cimienta su funcionamiento fueron establecidos en 1839 por el científico británico Williams Grove. Otras fuentes recogen que Christian F. Shönbein, científico suizo, había descrito de forma independiente el mismo efecto de manera simultánea cronológicamente (o incluso un año antes) [31]. El experimento consistía en obtener electricidad a partir de la reacción electroquímica del hidrógeno y el oxígeno.

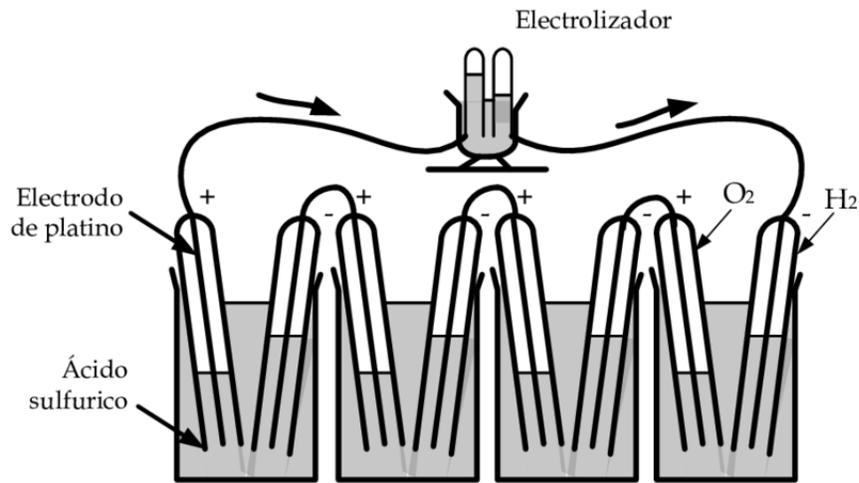
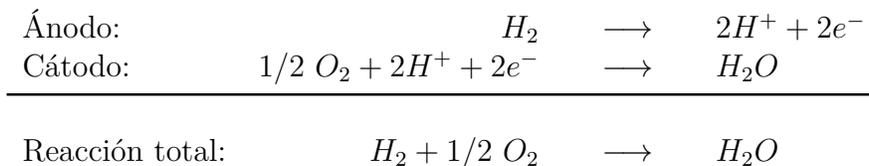


Figura 22: Diagrama de la celda de combustible de Williams Grove.

Para demostrarlo contaba con cuatro cubetas que contenían dos electrodos de platino colocados dentro de tubos de ensayo con hidrógeno y oxígeno respectivamente e inmersos en un baño de ácido sulfúrico diluido. La oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo, junto con la reducción del oxígeno en el positivo, generaba una corriente eléctrica con una baja diferencia de potencial en cada una de las cubetas, por lo que las unió en serie y obtuvo una diferencia de potencial mayor que empleó para generar, en una quinta cubeta, oxígeno e hidrógeno.

Hasta la década de los sesenta no se empezarán a utilizar las pilas de combustible. Concretamente, se vienen utilizando desde 1962 por EE.UU. en vehículos espaciales (Géminis y Apolo, transbordadores espaciales y satélites varios) y también en submarinos [32].

Una pila de combustible se compone de tres zonas principales: un ánodo (donde se produce la oxidación), un cátodo (donde se lleva a cabo la reducción) y, en medio, la membrana electrolítica que separa físicamente los gases a ambos lados, permitiendo el paso de iones pero no de electrones. Los reactivos, oxígeno e hidrógeno, reaccionan de forma separada en cada electrodo:



siendo necesaria la presencia de un catalizador, tanto en el ánodo como en el cátodo.

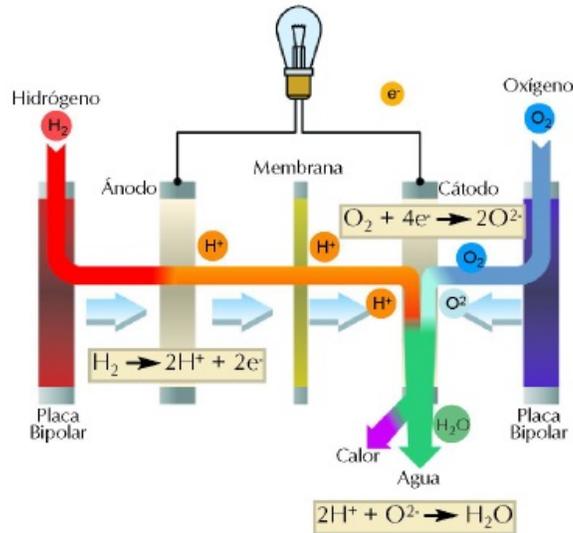


Figura 23: Esquema del funcionamiento de una pila de combustible [34].

Lo que ocurre, desde un punto de vista microscópico, es que cada molécula de hidrógeno es introducida por los canales mecanizados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiada, a través de una capa difusora de material carbonoso, hasta la capa catalítica, donde se convierte en dos iones positivos de hidrógeno ( $2H^+$ ) y dos electrones. La capa difusora debe ser un material altamente poroso, de modo que facilite la difusión del hidrógeno para alcanzar más eficientemente las partículas del catalizador. Ambos, electrones y protones, van al cátodo para reaccionar con la molécula de oxígeno y formar agua, pero siguen caminos distintos, ya que la membrana funciona como un electrolito, conduce iones cargados, en este caso protones, pero no conduce electrones. Los protones atraviesan la membrana, mientras que los electrones lo hacen por un circuito externo, formado por las capas difusoras (que al ser de un material carbonoso conducen la electricidad) y las placas, creando una corriente eléctrica disponible para la realización de un trabajo.

Por la otra cara, el aire entra a través de los canales del cátodo, atraviesa la capa difusora y el oxígeno se combina en la capa catalítica con los protones que pasan a través de la membrana y los electrones del circuito exterior, generando agua y calor. Estos dos subproductos son evacuados a través del flujo de gases en el cátodo y, en el caso del calor, además por convección (natural o forzada) por el medio que rodea a la pila.

Como hemos mencionado antes, cada una de estas celdas individuales genera en torno a un voltio, por lo que será necesario conectar varias en serie (stack) para sumar potencias. En estos casos, los electrones generados en el ánodo de una celda no se recombinan en la reacción catódica de la misma, sino en el cátodo de la celda adyacente, lo que provoca una circulación electrónica global a través del sistema.

Por último, es necesaria una estructura que permita la circulación y suministro de los gases, que disipe el calor generado e incorpore los terminales para utilizar la electricidad producida.

Quizás la característica más destacable de las pilas de combustible es que no están sometidas a las restricciones del ciclo de Carnot. En el esquema siguiente se pueden comparar las transformaciones que tienen lugar en una máquina térmica y en una pila de combustible:

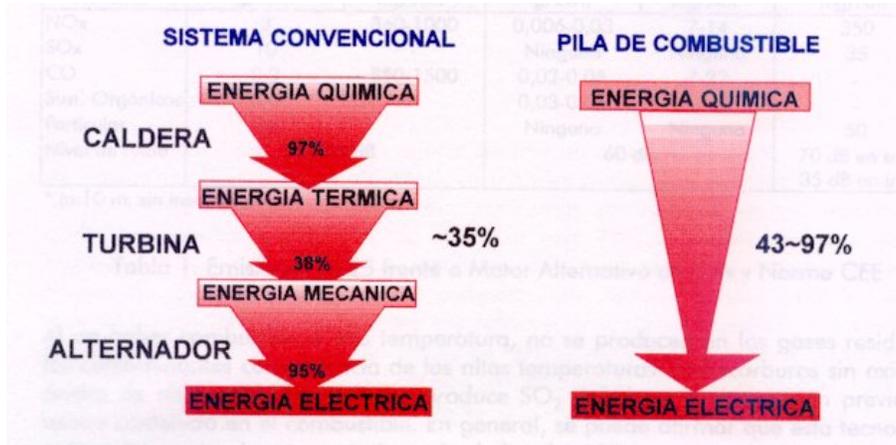


Figura 24: Esquema de un sistema convencional y de una pila de combustible [32].

El rendimiento para las transformaciones en una máquina térmica es, como máximo, de un 50%, mientras que con una pila de combustible el rendimiento máximo teórico se encuentra en torno al 94,5% para un proceso isotérmico (aunque realmente alcanzan un rendimiento máximo en torno al 70%) [32]. Esta diferencia de rendimientos se debe a que en las pilas no se da un proceso termodinámico sino electroquímico. En una máquina térmica el rendimiento total del sistema viene limitado por la transformación de la energía térmica en energía mecánica (que tiene bajo rendimiento), mientras que en las pilas este proceso no se lleva a cabo ya que se transforma directamente la energía química en energía eléctrica, sin que haya transformaciones intermedias.

## 7. Distribución y transporte

El hidrógeno puede ser transportado en estado gaseoso (a presión), líquido (criogénico) o sólido (en un hidruro metálico o adsorbido en un sólido poroso), pudiendo distribuirse a través de tuberías o mediante camiones, barcos u otros medios de transporte para posteriormente ser distribuido. El método más económico de transporte dependerá de la cantidad transportada y de la distancia.

El transporte de hidrógeno en estado líquido está bien establecido, y se realiza a través de transporte rodado (camiones), ferrocarril y transporte marítimo, en tanques aislados especiales de doble pared en forma cilíndrica, que poseen una relación volumen-área parecida a la de un tanque esférico, para maximizar el volumen interno frente a la superficie de intercambio de calor con el exterior y, así, reducir la transferencia de calor al interior del tanque. Por ello, se intentará que la longitud y el diámetro sean lo más parecidos posible.

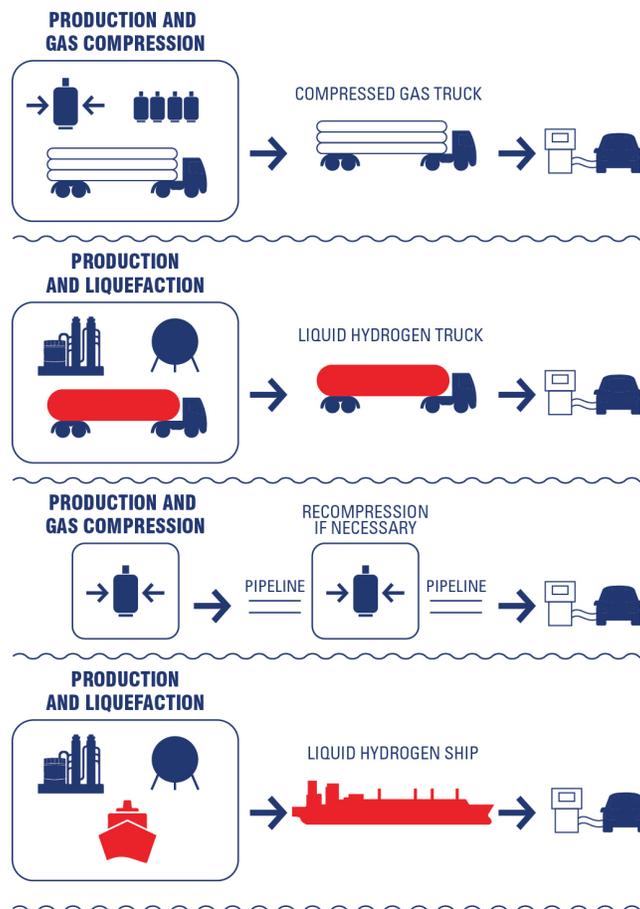
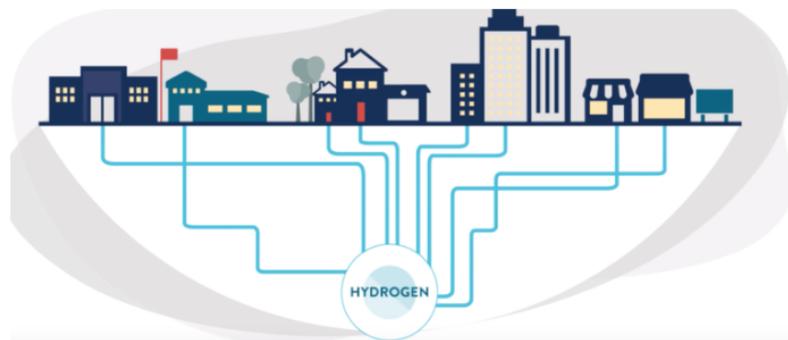


Figura 25: Diferentes formas de transportar hidrógeno [35].

Cuando se transportan grandes volúmenes, la distribución por gasoductos es la opción

más económica. Uno de los principales problemas que presenta este tipo de transporte es que debido a la escasa densidad energética del hidrógeno, hay que transportar caudales mucho más grandes que los que actualmente se transportan de gas natural y, además, al ser un producto con una gran difusividad e inflamabilidad, los gasoductos tienen que ser mucho mayores y con grandes medidas de seguridad.

En el Reino Unido se están preparando para inyectar hidrógeno en las redes de distribución de gas natural, mezclando hasta un 20 % de hidrógeno con gas natural en los gasoductos ya existentes, sin modificar las infraestructuras, siendo solo necesario un proceso de separación en el punto de consumo [36].



Hy4Heat - Their Mission:

Figura 26: Proyecto Hy4Heat [36].

Con este proyecto se pretende abastecer de hidrógeno tanto a industrias como a hogares, aunque primero será necesario el desarrollo de una gama de electrodomésticos de hidrógeno. Se prevé que para abril del 2020 ya se estén utilizando los dispositivos desarrollados.

El hidrógeno ya es suministrado hoy en día mediante tuberías en varias áreas industriales de los Estados Unidos, Canadá y Europa. Las presiones de funcionamiento típicas van de 1 a 3 MPa, con caudales de 310 a 8 900 kg/h.

El gasoducto de hidrógeno más largo del mundo es propiedad de Air Liquide, con una longitud de 400 km, y conecta el norte de Francia con Bélgica.

Otro proyecto a destacar es el “Corredor de hidrógeno para la Región Pirenaica” (H2PiyR, 2014-2020), que conectará las regiones pirenaicas de España, Francia y el Principado de Andorra con el centro-norte de Europa [37]. Su objetivo principal será

la construcción de seis estaciones de servicio para vehículos de hidrógeno situadas en España (Zaragoza, Huesca, Fraga y Tarragona), Andorra (Andorra la Vella) y Francia (Pamiers), uniéndose a las ya operativas en las ciudades de Huesca y Zaragoza, así como otras dos que ultiman su puesta en marcha en Francia (Rodez y Albi).

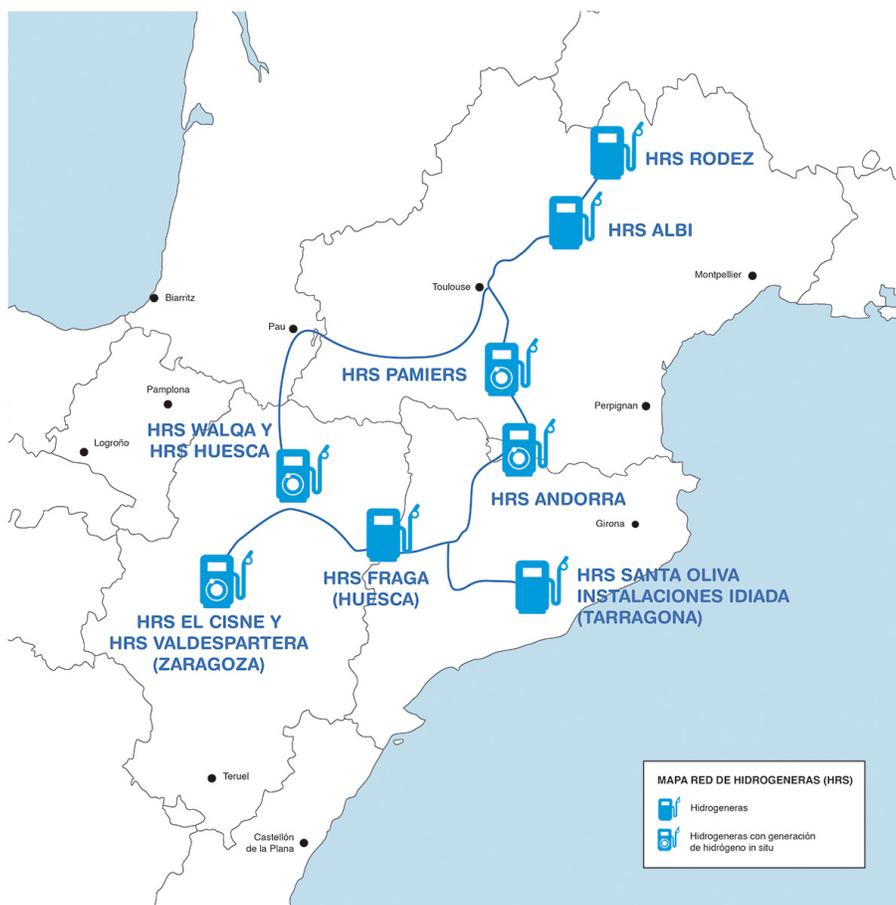


Figura 27: Corredor de hidrógeno para la Región Pirenaica, 2014-2020 [38].

Estas estaciones de servicio, llamadas hidrogenas, pueden obtener el hidrógeno por electrólisis del agua con la energía eléctrica renovable excedente proveniente de los parques eólicos o de los paneles solares instalados como cubierta de un aparcamiento público. Este proyecto es clave para el objetivo de la Unión Europea de descarbonizar completamente su economía para el año 2050, instigando a los estados miembros a lanzar una infraestructura de recarga de vehículos propulsados con combustibles limpios, entre los que se encuentra el hidrógeno, y otros objetivos relacionados con la calidad del aire, emisiones contaminantes y similares.

Según el Centro Nacional del hidrógeno [39], actualmente hay seis hidrogenas en funcionamiento, tanto para turismos como autobuses, ubicadas en Sevilla, Ciudad Real, Albacete, Zaragoza y Huesca y, cuando se finalice el proyecto, sumarán un total de diez.

Estas hidrogenas operan a alta presión (25, 35 o incluso 45 MPa), aportando un repostaje rápido, limpio y seguro. El tiempo de llenado de los vehículos varía en función de la cantidad de hidrógeno a recargar y no suele exceder los 5 minutos. La hidrogenas tienen capacidad para dar suministro a dos vehículos de pila de combustible al día, con un lapso de tiempo de 30 minutos entre ellos (10 kg/día) [40].

## 8. Vehículo de hidrógeno

El vehículo de hidrógeno ya está aquí, pero no para todos todavía. Hoy en día solo hay unos 11 000 coches de hidrógeno en todo el mundo, localizándose aproximadamente la mitad de ellos en California (EE.UU.), un estado con estrictas normativas de emisiones que ofrece interesantes bonificaciones fiscales tanto a los coches eléctricos como a los de pila de combustible. En España únicamente se comercializa el Hyundai Nexu, y su precio parte de los 69 000 euros.

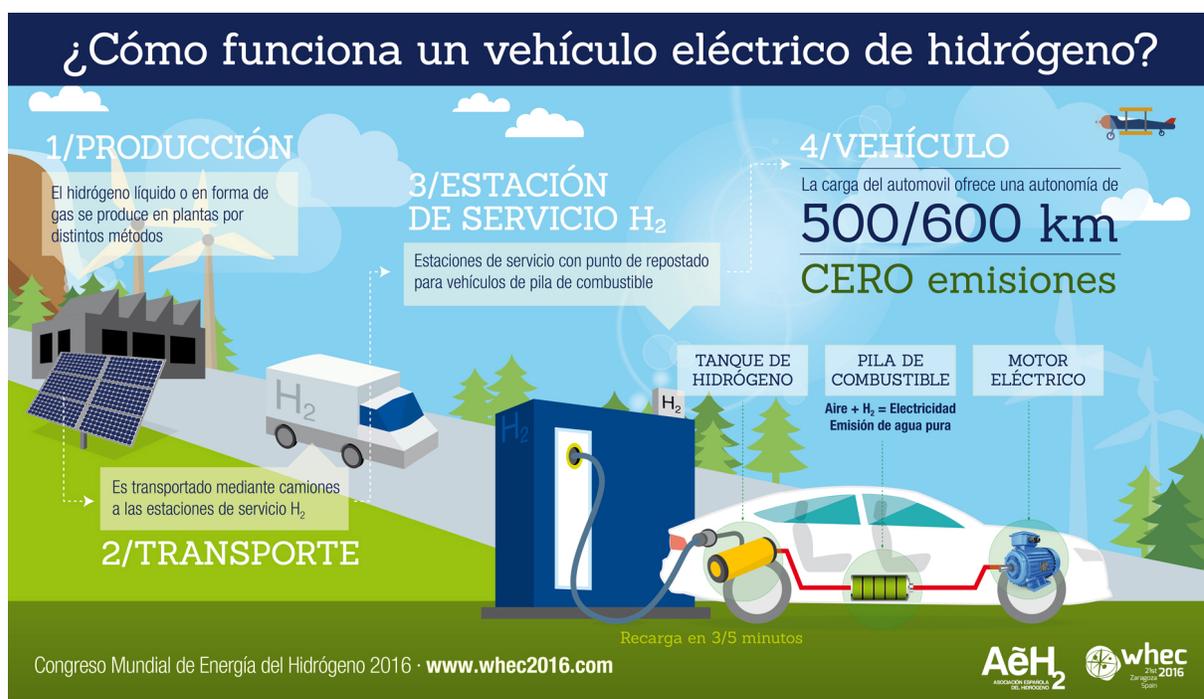


Figura 28: El vehículo de hidrógeno.

Aunque son coches limpios, silenciosos y cuya única emisión es vapor de agua, no tienen mucho éxito, por un lado debido al elevado precio, y por otro, por el presente problema del repostaje. Las hidrogeneras son muy escasas. En España, por ejemplo, solo hay seis, aunque se planea llegar a las 20 en 2020 [39]. La Asociación del hidrógeno de España prevé para el 2030 que 140 000 coches de hidrógeno estén circulando por nuestro país.

Hay que destacar el elevado precio del hidrógeno, de entre 9 y 10 euros por kg. Con cinco kilos de hidrógeno se puede recorrer aproximadamente 400 km. La producción de este combustible impone un alto coste, de momento. El vehículo de hidrógeno no produce emisiones contaminantes. Sin embargo, la producción de hidrógeno, en algunos casos, sí produce emisiones contaminantes. El ejemplo lo tenemos en el proyecto de varias empresas japonesas. Éstas quieren crear una planta en Australia para fabricar

pilas de combustible usando carbón de lignito para producir ese hidrógeno.

En el reciente Salón de Ginebra 2019, Japón ha plasmado su idea sobre el futuro de la automoción, y ese futuro pasa por el coche de hidrógeno. La ciudad de Tokio es optimista y prevé contar con 100 autobuses de hidrógeno durante los Juegos Olímpicos de 2020 y llegar a los 40 000 coches circulando ese año por sus carreteras.

Mercedes Benz tiene un prototipo experimental de cómo será el vehículo de hidrógeno de lujo en el 2025. Se llama F125 y cuenta con todos los avances tecnológicos: conducción semiautomática, manejo de los mandos por órdenes orales y gestuales, instrumentación en 3D, acceso permanente a Internet o e-mail sin separar las manos del volante, etc.



Figura 29: Mercedes-Benz F125.

Pero lo que destaca es la utilización de un depósito de hidrógeno adsorbido. Contiene MOFs en su interior y el hidrógeno se almacena adsorbido en los MOFs y también por compresión. Habitualmente los depósitos son de hidrógeno comprimido, no tienen materiales sólidos en su interior y suelen estar hechos de aceros especiales reforzados con fibra de carbono para poder soportar presiones de hasta 700 bares. El depósito del F125 puede llenarse a 30 bares o menos, y como con esta presión no hace falta que sea cilíndrico, se puede integrar mejor en el centro del piso de la carrocería, detrás de los asientos delanteros, para que vaya más protegido en caso de accidente y contribuya además a reforzar el chasis. Se conoce como depósito conformable. Además del combustible de hidrógeno, el F125 equipa baterías para conducir unos 50 km sin usar el hidrógeno y poder recorrer así más de 1 000 km sin repostar, casi cuatro veces más de lo que permite el mejor de los eléctricos posibles con la tecnología actual.

Si todo va bien, en 2025 se podrían almacenar unos 7.5 kilos de hidrógeno en un depósito muy compacto, lo que permitiría alcanzar las autonomías de los diésel (1 600 km), sin restar espacio a los pasajeros ni reducir el maletero.

Por último, mencionar los objetivos planteados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) para el vehículo de hidrógeno:

<b>Capacidad gravimétrica del sistema</b>	Unidades	2020	2025
Energía específica utilizable de $H_2$ (energía útil neta / masa máxima del sistema)	kWh/kg (kg $H_2$ /kg sistema) ( % en masa)	1.5 (0.045) 4.5 %	1.8 (0.055) 5.5 %
<b>Capacidad volumétrica del sistema</b>			
Energía específica utilizable de $H_2$ (energía útil neta / masa máxima del sistema)	kWh/L (kg $H_2$ /L sistema) ( % en masa)	1.0 (0.045) 4.5 %	1.3 (0.040) 4.0 %

Cuadro 2: Objetivos del almacenamiento de hidrógeno a bordo para vehículos de celda de combustible [41].

Dichos objetivos son para el sistema completo: tanque, material, válvulas, reguladores, tuberías, soportes de manejo, aislamiento, capacidad de enfriamiento adicional, etc. Las capacidades reflejadas en la tabla son capacidades utilizables, es decir, la capacidad neta disponible durante la vida útil del vehículo.

En el mercado hay algunos vehículos de hidrógeno (FCEVs Light-Duty Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicles) que han conseguido alcanzar estos objetivos. Para ello, utilizan recipientes de gran volumen y alta presión para almacenar el gas comprimido, pero este tipo de almacenamiento de gran volumen tiene un gran impacto en vehículos pequeños, por eso casi todos los FCEVs desarrollados hasta la fecha presentan algún grado de hibridación.

Para superar estos desafíos, FCTO (Fuel Cell Technologies Office) plantea dos posibles soluciones, una a corto y otra a largo plazo:

- La primera consiste en el almacenamiento de gas comprimido utilizando avanzados recipientes a presión, hechos de compuestos reforzados con fibra, que son capaces de alcanzar una presión de 70 MPa, con un gran énfasis en la reducción de costes del sistema.
- La vía a largo plazo consiste en el almacenamiento de hidrógeno criogénico, donde el aumento de la densidad de hidrógeno y los recipientes de presión aislados

pueden permitir el cumplimiento de dichos objetivos.

- Una tercera solución posible es el almacenamiento sólido, como el del F125.

## 9. Simulación de Monte Carlo - Metrópolis

### 9.1. Método de Monte Carlo

El método Monte Carlo es un conjunto de métodos estadísticos no deterministas, aunque incluye características deterministas, usado para resolver problemas matemáticos complejos y difíciles de calcular con exactitud. Fue inventado en 1946 por Stanislaw Ulam y John von Neumann para estudiar la difusión de neutrones a lo largo del radio de una esfera de un material fisionable [42].

Hoy en día el método de Monte Carlo se utiliza en una gran variedad de campos, como la economía, la física nuclear, de materiales, la meteorología, etc. Se usa para resolver problemas con una gran incertidumbre en los datos de entrada o con un número muy elevado de variables y/o ecuaciones.

El método de Monte Carlo consiste en:

1. Se crea un modelo matemático del sistema que se quiere analizar.
2. Se identifican las variables que determinan la evolución del sistema global.
3. Se define un intervalo de posibles valores que pueden tomar dichas variables.
4. Se generan datos aleatorios dentro de los intervalos definidos anteriormente y se asignan a las variables identificadas.
5. Se realiza un cálculo determinista del problema usando los datos generados aleatoriamente y las ecuaciones del problema.
6. Se utilizan los resultados del cálculo determinista.
7. Tras repetir  $n$  veces este experimento, tendremos  $n$  observaciones sobre el comportamiento del sistema.

El error absoluto de un método de Monte Carlo es proporcional a  $1/\sqrt{n}$ , donde  $n$  es el número de datos generados aleatoriamente. Cuanto mayor sea  $n$  menor será el error cometido.

Una de las claves de los métodos de Monte Carlo es la generación de números pseudo-aleatorios. Se dice que son pseudo-aleatorios porque la sucesión de números es generada por un algoritmo, a partir de un determinado número inicial, llamado semilla. Si se emplea siempre la misma semilla los resultados obtenidos en un cálculo Monte Carlo serán siempre los mismos, por eso es un proceso no determinista. 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.

Hay que tener en cuenta que no es un cálculo exacto, sino que el resultado es una estimación que nos permite hacernos una idea de cómo va a comportarse el sistema bajo unas condiciones determinadas.

En este trabajo se combina el método de Monte Carlo con el algoritmo Metrópolis que explicaremos a continuación.

## 9.2. Algoritmo de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis es un método de muestreo. Engloba un conjunto de operaciones que se usan para generar nuevas configuraciones, es decir, nuevas posiciones y coordenadas cartesianas de las moléculas que forman al gas que queremos simular dentro del poro.

Estas nuevas configuraciones se generarán o bien cambiando la posición, o bien, quitando/añadiendo algunas de las moléculas de hidrógeno.

Cada nueva configuración depende solo de la configuración inmediatamente anterior. A este tipo de cadenas se las conoce como cadenas de Markov [43]. La razón por la que se usan cadenas de Markov es que estas cadenas producen configuraciones del conjunto termodinámico, que están en el equilibrio termodinámico, mientras que otras cadenas o procedimientos no las producen.

Se usa este método por su analogía con el comportamiento de los sistemas cerca del equilibrio en mecánica estadística.

La evolución del sistema viene descrita por la probabilidad de que éste vaya de un estado  $X$  a un estado  $Y$ . La condición de que el sistema se aproxime al equilibrio significa que en promedio, el sistema tiene la misma probabilidad de estar en  $X$  y pasar a  $Y$  que de estar en  $Y$  y pasar a  $X$ .

En física estadística 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 de equilibrio.

Lo primero que realiza el algoritmo es un cálculo de la energía potencial de la iteración cero, así como del número inicial de moléculas,  $N(0)$ , que puede ser obtenido de un fichero de entrada o puede calcularse a partir de la ecuación de estado del gas ideal:

$$N(0) = \frac{PV}{K_B T} \quad (2)$$

A continuación, recorre el bucle de las iteraciones, que va desde  $i=0$  hasta  $i=i_{\max}$ , que en nuestro caso son 200 000, y en cada iteración hay tres posibilidades:

- Mover la posición de una o varias moléculas.
- Quitar una o varias moléculas.
- Añadir una o varias moléculas.

El porcentaje de pruebas de quitar y de añadir una molécula es igual en ambos casos. El porcentaje de pruebas de mover una o varias moléculas viene especificado en el fichero de entrada. En nuestras simulaciones será 0.2 (20 %), así la suma de las tres probabilidades es 1 (100 %). En el fichero de entrada también se especifica el número de moléculas que pueden moverse, en nuestro caso será uno. El algoritmo calcula la energía potencial de cada nueva configuración y aplicando el criterio de Metrópolis, que se explica a continuación, se aceptará o rechazará la nueva configuración.

Dependiendo del conjunto en el que estemos trabajando, el criterio será de una forma u otra.

En este trabajo las simulaciones se realizan en el conjunto macrocanónico ( $\mu VT$ ), donde el potencial químico  $\mu$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$  del sistema son constantes durante la simulación; lo que puede cambiar es el número de moléculas del sistema.

Una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio se pueden utilizar los métodos estadísticos para obtener los valores promedios de las magnitudes termodinámicas del sistema.

Si se alcanza el equilibrio en la iteración  $j$ , el valor de la propiedad se calcula como el valor promedio de todos los valores de dicha propiedad calculados y guardados a partir de esa iteración hasta la  $i_{\max}$ . Dichos valores son tomados cada  $x$  iteraciones hasta alcanzar la máxima  $i_{\max}$ , para ahorrar tiempo de computación.

### 9.3. Criterio de Metrópolis

Como se ha mencionado antes, dependiendo del conjunto termodinámico con el que se trabaje, el criterio será uno u otro, ya que la función de partición será la encargada de proporcionar la probabilidad de aceptación de la nueva configuración [44]. Para el conjunto canónico (NVT), donde el número de moléculas  $N$ , la temperatura  $T$  y el volumen  $V$  son constantes, las nuevas configuraciones van a consistir en cambiar de forma aleatoria las posiciones, pero no el número, de las moléculas del gas. Las nuevas configuraciones serán aceptadas siempre y cuando la energía potencial de éstas sea menor que la original. En caso contrario se genera un número aleatorio,  $rn$ , entre 0 y 1, y se debe evaluar si se mantiene o no la nueva configuración. Para ello se utiliza la función de partición, que para el conjunto canónico es la siguiente:

$$Z = \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right) \quad (3)$$

por lo que la probabilidad de que se produzca la transición desde el microestado original con energía  $E_0$  hacia el microestado con energía  $E_1$ , vienen dada por:

$$P = \frac{\exp(-E_0/K_B T)}{\exp(-E_1/K_B T)} = \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{K_B T}\right) \quad (4)$$

- Si  $rn \leq P$  entonces se acepta la nueva configuración y  $V(i) = V_{nueva} = E_1$ .
- Si  $rn > P$  la configuración se rechaza, las coordenadas de la configuración siguen siendo las de la iteración anterior y  $V(i) = V(i - 1) = E_0$ .

Para el conjunto gran canónico ( $\mu VT$ ), donde en cada iteración se podía mover, quitar o añadir una molécula, los pasos que sigue el algoritmo son similares. Primero genera un número aleatorio,  $rn$ , entre cero y uno:

- Si  $rn \leq$  probabilidad de mover una molécula, entonces no se cambia el número de moléculas,  $N(i) = N(i - 1)$  y se mueven aleatoriamente una o varias. En este caso se aplica el criterio de Metrópolis mencionado anteriormente para el movimiento aleatorio de moléculas.
- Si  $rn >$  probabilidad de mover una molécula, entonces sí se intenta cambiar el número de moléculas. Se genera un número aleatorio,  $rn2$ , entre 0 y 1 y si  $rn2 < 0.5$  se intenta quitar una molécula, si por el contrario,  $rn2 > 0.5$  se intenta añadir.

Como hemos mencionado anteriormente, en nuestras simulaciones la probabilidad de mover una molécula es de 0.2.

Ahora es cuando entra en juego la función de partición del conjunto gran canónico [45]:

$$Z = \exp\left(\frac{N\mu - EV}{K_B T}\right) \quad (5)$$

que marcará la probabilidad de que la molécula se añada o se quite:

$$P_{añadir} = \frac{V}{\Lambda^3(N(i-1) + 1)} \exp(-\beta(-\mu + E(N(i-1) + 1) - E(N(i-1)))) \quad (6)$$

$$P_{quitar} = N(i-1) \frac{\Lambda^3}{V} \exp(-\beta(\mu + E(N(i-1) - 1) - E(N(i-1)))) \quad (7)$$

donde  $N$  es el número inicial de moléculas,  $\mu$  el potencial químico y  $\Lambda$  la longitud de onda térmica de De Broglie, que viene dada por la expresión:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi K_B T m}} \quad (8)$$

donde  $m$  es la masa de una molécula del gas.

En caso de quitar o añadir una molécula, se generará un número aleatorio,  $rn$ , entre 0 y 1:

- Si  $rn < P$  ( $P = P_{añadir}$  o  $P = P_{quitar}$ ), se aceptará la nueva configuración.

- Si nos encontramos en el caso de quitar una molécula ( $P = P_{quitar}$ ):

$$N(i) = N(i-1) - 1 \quad V(i) = V_{nueva} = E(N(i-1) - 1) \quad (9)$$

- si nos encontramos en el caso de añadir una molécula ( $P = P_{añadir}$ ):

$$N(i) = N(i-1) + 1 \quad V(i) = V_{nueva} = E(N(i-1) + 1) \quad (10)$$

- Si  $rn \geq P$  ( $P = P_{añadir}$  o  $P = P_{quitar}$ ) se rechaza la nueva configuración.

- Si nos encontramos en el caso de quitar una molécula ( $P = P_{quitar}$ ):

$$N(i) = N(i-1) \quad V(i) = V(i-1) = E(N(i-1)) \quad (11)$$

- Si nos encontramos en el caso de añadir una molécula ( $P = P_{añadir}$ ):

$$N(i) = N(i-1) \quad V(i) = V(i-1) = E(N(i-1)) \quad (12)$$

## 9.4. Energía Potencial

Como se ha mencionado en apartados anteriores, existe una energía de interacción entre las moléculas del gas y los átomos de la superficie del material poroso, así como entre las propias moléculas del gas. Esta energía potencial de interacción entre dos partículas se va a modelizar a través del potencial Lennard-Jones [46]:

$$U(\rho) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^6 \right] \quad (13)$$

donde  $\rho$  es la distancia mínima entre dos partículas,  $\varepsilon$  es el valor mínimo de la curva potencial ( $\varepsilon < 0$ ) y  $\sigma$  es la distancia finita a la que la interacción entre partículas es cero. Dichos valores de  $\sigma$  y  $\varepsilon$  serán distintos dependiendo de si se trata de la interacción entre dos moléculas de hidrógeno o de la interacción entre la molécula de hidrógeno y un átomo del material adsorbente.

Los valores de  $\sigma$  y  $\varepsilon$  para las diferentes interacciones se obtienen aplicando las reglas de combinación de Berthelot Good-Hope, donde:

$$\varepsilon_{A-H_2} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_{H_2}} \quad (14)$$

$$\sigma_{A-H_2} = \sqrt{\sigma_A \sigma_{H_2}} \quad (15)$$

Los valores de  $\sigma$  empleados en el potencial Lennard-Jones de esta simulación vienen adjuntos en la siguiente tabla, donde  $a^6 = 4\varepsilon\sigma^6$  y  $a^{12} = 4\varepsilon\sigma^{12}$ :

- MOF-5

	$a^6$	( <i>Ryd</i> Å <sup>6</sup> )	$a^{12}$	( <i>Ryd</i> Å <sup>12</sup> )
$H - H_2$	0.244276		147.587118	
$C - H_2$	0.814248		858.026559	
$O - H_2$	0.741654		542.193144	
$Zn - H_2$	0.037323		0.971358	
$H_2 - H_2$	0.579023		397.405909	

Cuadro 3: Valores de  $a^6$  y  $a^{12}$  para el MOF-5.

■ HKUST-1

	$a^6$	( <i>Ryd</i> Å <sup>6</sup> )	$a^{12}$	( <i>Ryd</i> Å <sup>12</sup> )
$H - H_2$	0.244276		147.587118	
$C - H_2$	0.814248		858.026559	
$O - H_2$	0.741654		542.193144	
$Cu - H_2$	3.608104		1145.984737	
$H_2 - H_2$	0.579023		397.405909	

Cuadro 4: Valores de  $a^6$  y  $a^{12}$  para el HKUST-1

## 9.5. Ecuación de Estado

La ecuación de estado del hidrógeno empleada es la ecuación SRK, Soave-Redlich-Kwong [47]. Es una variación de la ecuación de Van der Waals para gases reales, donde los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $\alpha$  son funciones empíricas de la temperatura y de la presión críticas ( $T_c$  y  $P_c$ ), así como del factor acéntrico de Pitzer ( $\omega$ ), que mide la esfericidad o deformación de una molécula, y de la temperatura del sistema:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (16)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar del gas y  $b$  es un término relacionado con el volumen de los átomos del gas que se excluye del volumen molar,  $a$  es una constante que no solo va a depender de la temperatura, sino también de la esfericidad de la molécula ( $\omega$ ) y  $\alpha$  es una magnitud dependiente de  $\omega$  y de la temperatura crítica [48]:

$$\alpha = \left( 1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (17)$$

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (18)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (19)$$

## 9.6. Potencial Químico

El potencial químico de un sistema termodinámico hace referencia al cambio de energía que experimentaría el sistema si se introdujera en él una partícula adicional, con la entropía y el volumen mantenidos constantes. Es la magnitud que relaciona la energía de Gibbs y la variación de la cantidad de materia de un sistema a presión y temperatura constantes. Por eso, para sistemas molares, la variación del potencial químico posee las mismas interpretaciones de espontaneidad que la variación de la energía de Gibbs. El potencial químico de un gas se define como [44]:

$$\mu = \ln \left( \frac{\Lambda^3 \phi P}{K_B T} \right) K_B T \quad (20)$$

donde  $\phi = f/P$  es el coeficiente de fugacidad y  $f$  la fugacidad del gas real. También hay que tener en cuenta que un gas confinado está formado por dos fases: una fase de moléculas adsorbidas a las paredes del confinamiento y otra fase comprimida, libre o no adsorbida a las paredes; y el potencial químico depende de la presión de la fase comprimida.

Hemos utilizado el coeficiente de fugacidad, o más concretamente el  $\ln(\phi)$ , derivado de la ecuación de estado de SRK [48].

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \log(Z - B) - (A/B)\log(1 + B/Z) \quad (21)$$

donde  $Z$  es el factor de compresibilidad y  $A$  y  $B$  son parámetros de la ecuación SRK cuyos valores son :

$$A = 0,42747 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha \quad (22)$$

$$B = 0,08664 \frac{P_r}{T_r} \alpha \quad (23)$$

siendo  $P_r = P/P_c$  y  $T_r = T/T_c$ .

Reescribiendo la ecuación de estado 16 como un polinomio del factor de compresibilidad,  $Z$ , y resolviéndola se obtiene el valor de  $Z$  [48]:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (24)$$

En la mayoría de los casos solo existe una única solución posible para el valor de  $Z$ , aquella que sea real y positiva. Si por el contrario más de una solución cumpliera estos requisitos, el factor de compresibilidad sería la solución con el menor valor numérico.

## 10. Resultados obtenidos

A través de la simulación de Monte Carlo-Metrópolis, realizada en el conjunto macrocanónico, del gas hidrógeno en equilibrio en el interior de los poros del MOF-5 y HKUST-1 se obtuvo la capacidad gravimétrica, así como la volumétrica, del material correspondiente, en función de la presión y de la temperatura.

Las simulaciones de Monte Carlo se realizaron a partir de un fichero de entrada, de extensión .xyz, que contenía la estructura de los diferentes materiales empleados, con sus átomos constituyentes y sus correspondientes símbolos químicos y coordenadas, así como las indicaciones del potencial de interacción (Lennard-Jones), las reglas de combinación empleadas (B-G-H), la ecuación de estado (SRK) o el porcentaje de pruebas que consistirán en mover la posición de una o varias moléculas (20 %), así como las coordenadas de un número inicial de moléculas, entre otros.

A continuación analizaremos las estructuras de los dos MOFs estudiados.

### 10.1. MOF-5

El MOF-5 es uno de los MOFs más destacados por las características que presenta para el almacenamiento criogénico de hidrógeno. Fue sintetizado en 1999 mediante la unión del metal Zn coordinado de forma tetraédrica a los átomos de Oxígeno del ligando 1, 4-bencenodicarboxilato (BDC) [49].

Este MOF, de fórmula  $Zn_4O(BDC)_3$ , se caracteriza por tener una estructura de poro cúbica tridimensional extendida. Posee un valor de volumen específico de poro de entre 0.54 y 0.61  $cm^3/g$  y superficie específica de 2 900  $m^2/g$ , mayores que los de cualquier zeolita [28]. El volumen de poro mencionado anteriormente es medido a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido, y se define como el cociente entre el volumen ocupado por unidad de masa del material. Teniendo en cuenta que su densidad ronda los 1.729  $g/cm^3$ , presenta una accesibilidad de los poros superior al 93 %. Este porcentaje tan alto anticipa una elevada capacidad gravimétrica.

La simulación se realizó mediante una celda periódica tridimensional cúbica de dimensiones 25.59 x 25.59 x 25.59  $\text{Å}^3$ . La celda original se repitió en las tres dimensiones del espacio dando lugar a 26 celdas imagen. Dicha celda original está formada por 424 átomos y 216 moléculas de  $H_2$  que, como se ha mencionado anteriormente, se irán añadiendo, quitando o moviendo a medida que se ejecute la simulación. En las siguientes figuras se puede ver la representación de la estructura y de las zonas favorables de llenado del MOF-5 obtenida a través del software JMol [50], visor de código abierto de

estructuras químicas en 3D. El archivo de entrada empleado es la estructura del MOF-5 presente en las primeras líneas del archivo .xyz mencionado anteriormente.

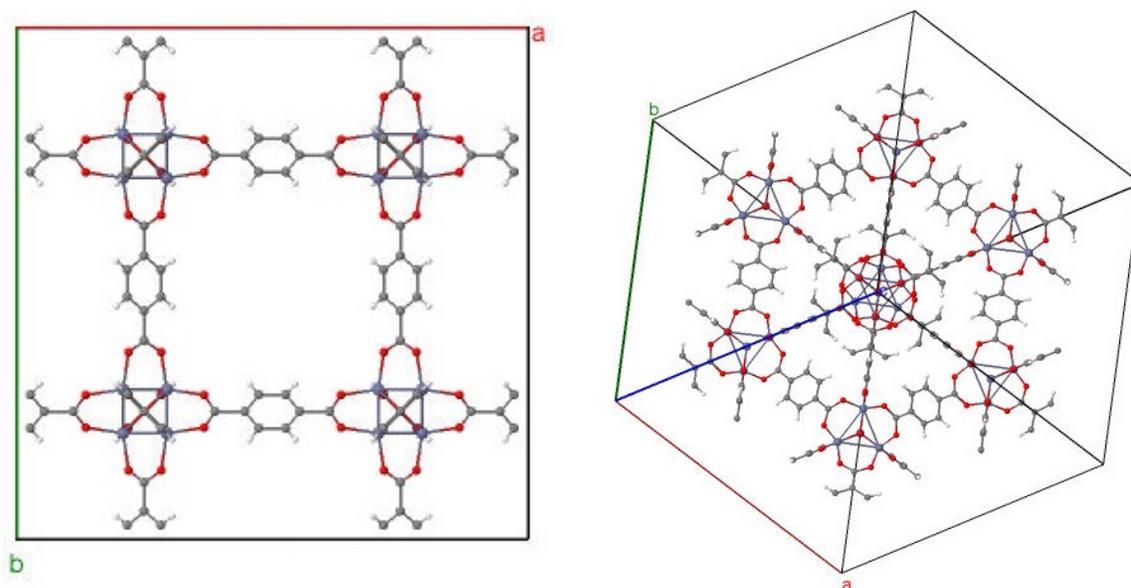


Figura 30: Estructura del MOF-5.

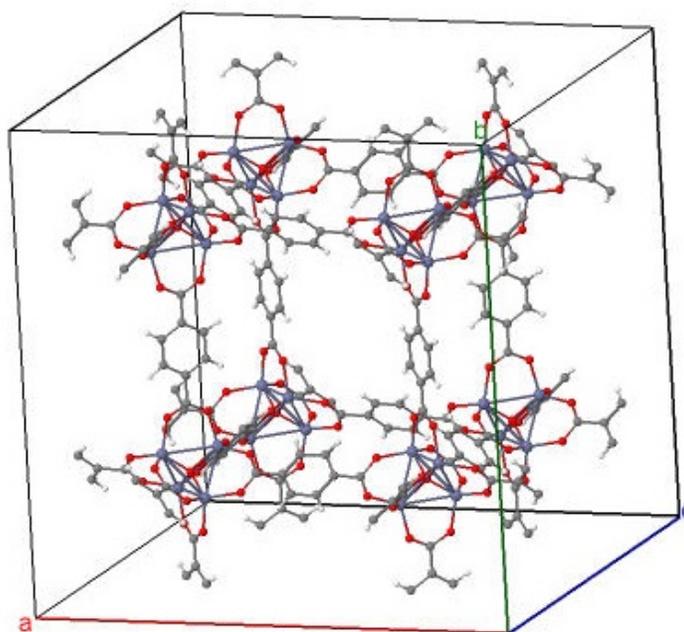


Figura 31: Estructura en perspectiva del MOF-5.

En las figuras 30, 31 y 32 los átomos blancos son Hidrógeno, los grises Carbono, los

rojos Oxígeno y por último, los azules, de Zn.

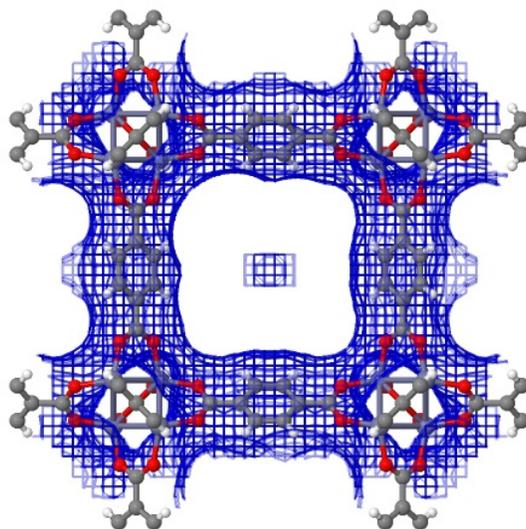


Figura 32: Zonas favorables para el almacenamiento de  $H_2$  en el MOF-5.

La zona marcada de azul representa las posiciones donde es más probable que las moléculas se encuentren almacenadas una vez que la simulación ha alcanzado el equilibrio. Estas zonas han sido calculadas a partir del potencial Lennard-Jones, ya que son las zonas donde el potencial es menor.

## 10.2. HKUST-1

El HKUST-1, cuya fórmula es  $Cu_3(BTC)_2$ , fue sintetizado por primera vez en 1999 en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong-Kong [28]. Presenta una superficie específica del orden de  $1\,944\text{ m}^2/g$  y un volumen de poro de  $0.333\text{ cm}^3/g$ . La densidad del HKUST-1 es de  $1.219\text{ g/cm}^3$  [28], dando lugar a una accesibilidad de los poros de casi el 41 %, que contrasta con el casi 93 % del MOF-5. Lo que anticipa que la capacidad gravimétrica del HKUST-1 será inferior a la del MOF-5.

La simulación se realizó mediante una celda periódica tridimensional de parámetros  $26.343 \times 26.343 \times 26.343\text{ \AA}^3$ . Como en el caso anterior, se generaron 26 celdas imagen, formadas por 112 954 átomos y 186 moléculas de hidrógeno. Se empleó de nuevo el software de JMol para representar la forma de su estructura, así como de las zonas favorables de llenado [50].

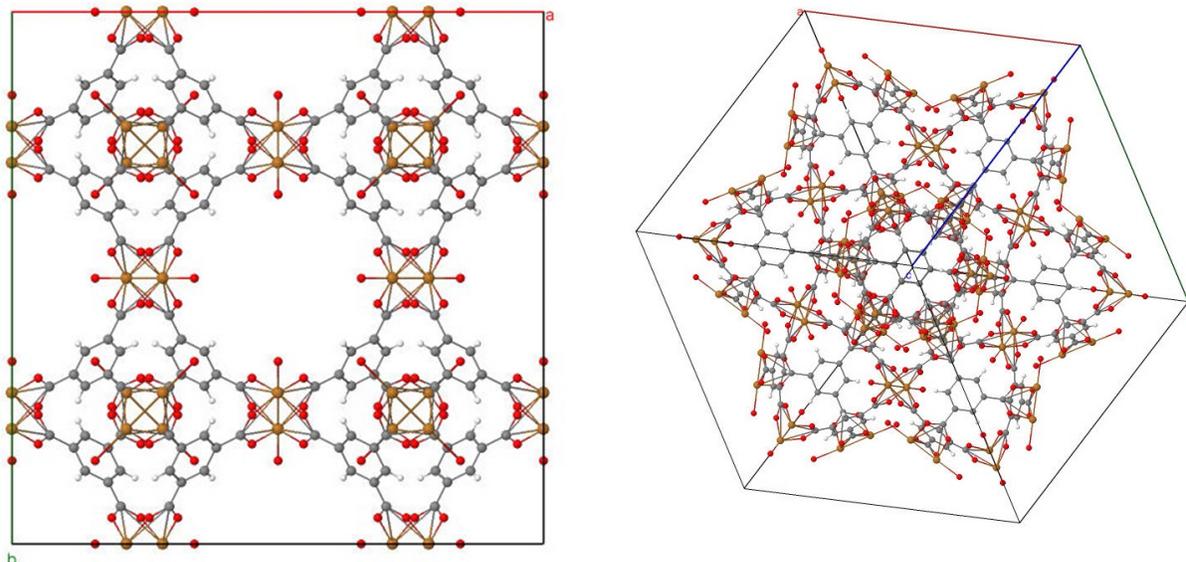


Figura 33: Estructura en perspectiva del HKUST-1.

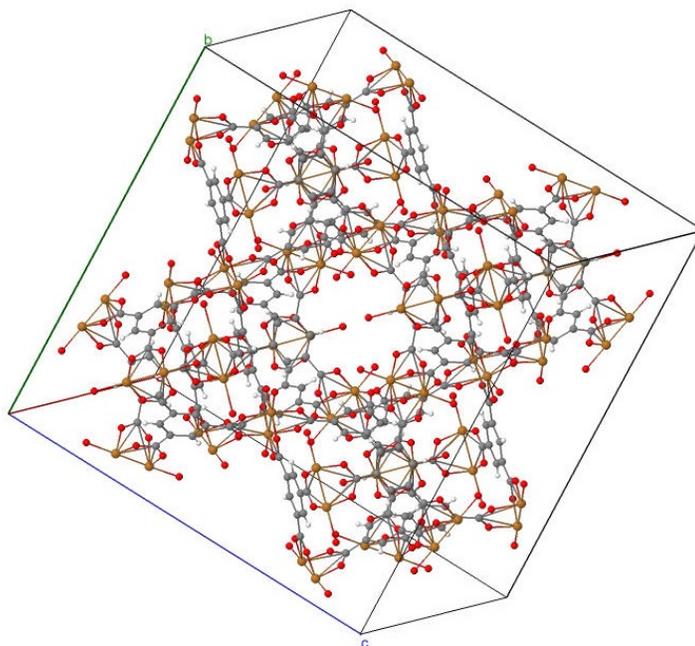


Figura 34: Estructura en perspectiva del HKUST-1.

En las figuras 33, 34 y 35 los átomos blancos son Hidrógeno; los grises, Carbono; los rojos, Oxígeno y, por último, los marrones, Cobre.

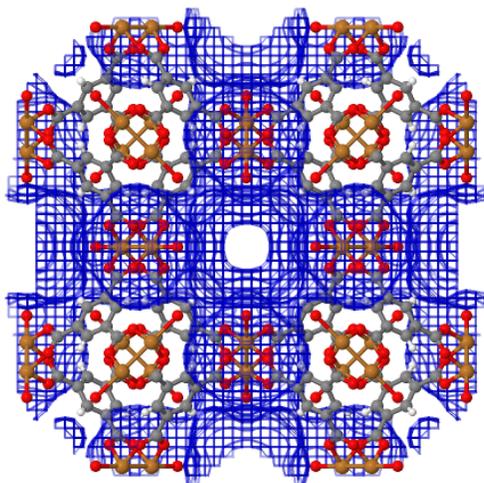


Figura 35: Zonas favorables para el almacenamiento de  $H_2$  en el HKUST-1.

### 10.3. Puesta en marcha

En el fichero de entrada, además de los parámetros mencionados anteriormente, también se fijó:

- El porcentaje de intentos que consisten en mover la posición de una o varias moléculas: 0.2.
- La geometría de la celda de la simulación. En ambos casos se trata de un cristal, ya que es una celda tridimensional.
- Condiciones de contorno periódicas, motivo por el cual se generan las 26 celdas imagen.
- El radio de corte en 20 Å. Indica la distancia a partir de la cual se considera que el potencial no tiene efectos apreciables y se omiten los cálculos para ahorrar tiempo de computación.
- No se tuvieron en cuenta las correcciones cuánticas.

- Distancia máxima recorrida por una molécula en movimiento aleatorio, 1 Å.
- Número de iteraciones que deben realizarse antes de calcular el promedio de la magnitud física deseada, también llamado número de iteraciones del equilibrio: 100 000.
- Máximo número de iteraciones : 200 000.

Realizando simulaciones de prueba con ambos materiales a 25 MPa, 80.15 K y 298.15 K se llegó a la conclusión de que el número máximo de iteraciones óptimo serían 200 000, un valor lo suficientemente elevado como para que el sistema ya haya alcanzado el equilibrio. Al alcanzar el equilibrio la energía empieza a oscilar en torno a un valor promedio, como se puede ver en la siguiente figura.

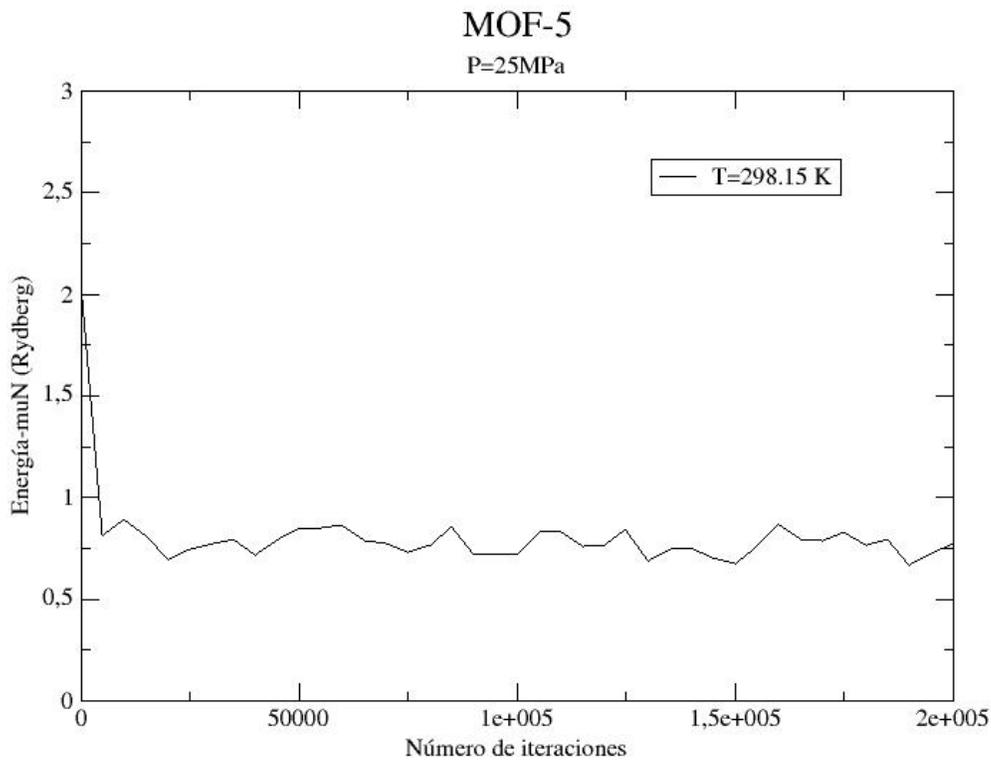


Figura 36: Representación de Energía -  $\mu$ N para el MOF-5.

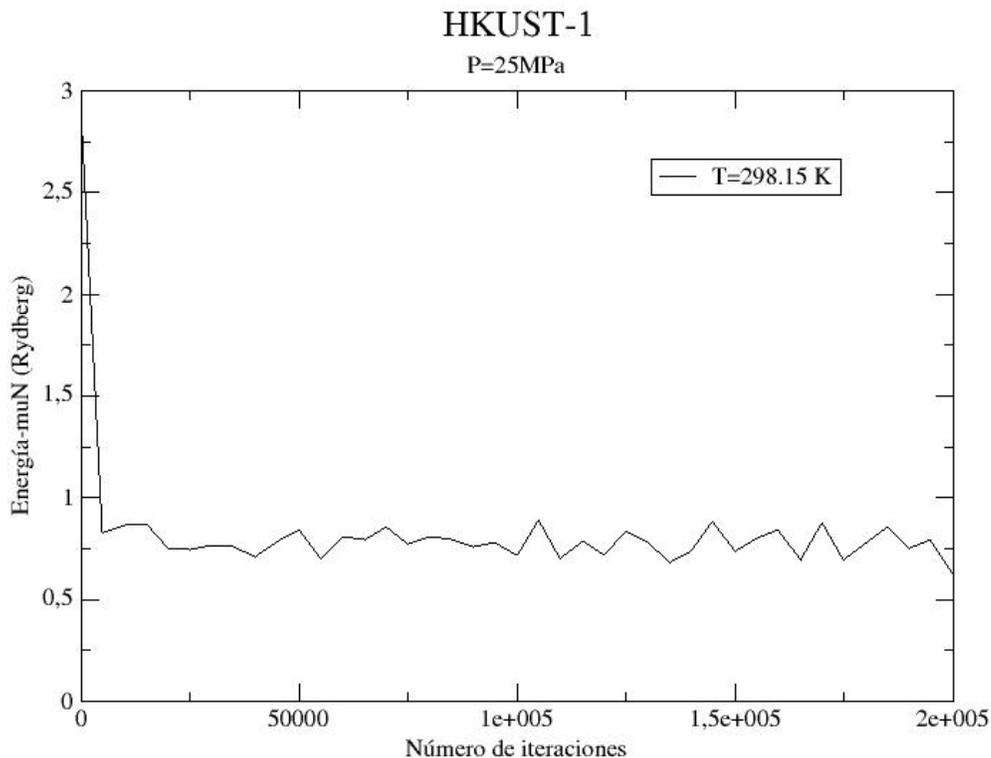


Figura 37: Representación de Energía -  $\mu N$  para el HKUST-1.

A partir de la iteración 50 000, la energía para ambos casos empieza a oscilar en torno a un valor promedio, por lo que se puede considerar que el sistema ya está en un estado estable. Por ello, se toma un valor muy por encima (100 000 iteraciones) antes de empezar a calcular las propiedades, para asegurarnos de que se calculan en el equilibrio. Para ahorrar tiempo de computación y para evitar las correlaciones entre las iteraciones, se determinó que para calcular el valor promedio de todos los valores de las propiedades deseadas, éstos se tomarían cada 10 000 iteraciones hasta alcanzar la  $i_{max}$ .

El resultado de una iteración depende del anterior. Las mediciones forman una cadena de Markov. Al depender del resultado anterior, los resultados están correlacionados. La correlación entre la iteración  $j$  y  $j+10\ 000$  es mucho menor que la correlación entre  $j$  y  $j+1$ .

## 10.4. Capacidad Gravimétrica del MOF-5

Calculamos cómo varía la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno del MOF-5 según la temperatura y la presión a la que nos encontremos.

Para ello, se realiza la simulación a dos temperaturas, a temperatura ambiente y criogénica (298.15 y 80.15 K, respectivamente) y variando la presión desde 0.1 MPa hasta 25 MPa.

Las isothermas de adsorción a 80.15 y 298.15 K nos muestran cómo la capacidad de adsorción del material es mucho mayor a bajas temperaturas, como era de esperar, debido a que a temperaturas más elevadas, las moléculas de hidrógeno ganan energía cinética, por lo que dejan de dominar las fuerzas de Van der Waals que permitían la unión de éstas al sustrato.

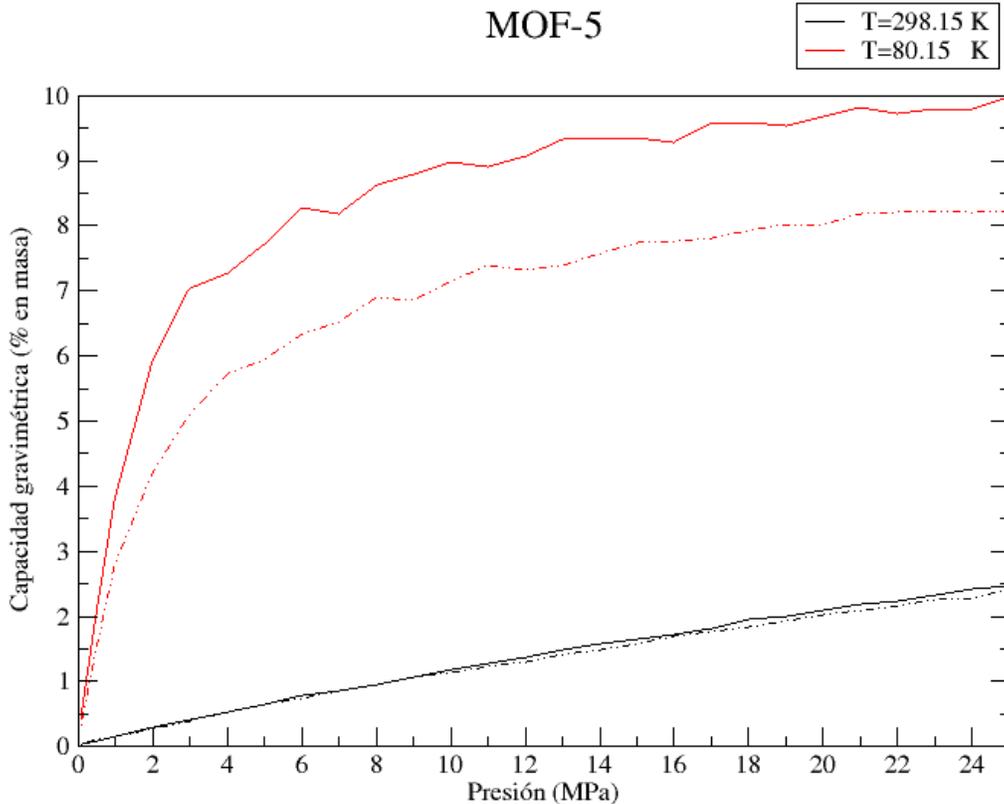


Figura 38: Capacidad gravimétrica del MOF-5 a dos temperaturas diferentes.

La línea sólida corresponde a la capacidad gravimétrica obtenida sin correcciones cuánticas, mientras que la línea punteada representa los valores obtenidos teniendo en

cuenta las correcciones cuánticas de Hibbs-Feynman.

Para los materiales adsorbentes, la entalpía de la unión molecular del hidrógeno es relativamente débil, del orden de  $4-6 \text{ kJ/mol } H_2$ . Por lo tanto, la adsorción significativa de hidrógeno se encuentra solo a bajas temperaturas, como se puede comprobar.

La isoterma 80.15 K sin correcciones cuánticas muestra una capacidad máxima de aproximadamente el 10 % en masa a una presión de 25 MPa. A temperatura ambiente, la capacidad de fisisorción a 25 MPa es de solo el 2.5 % en masa. Por el contrario, a la misma presión, pero teniendo en cuenta las correcciones cuánticas, alcanza una capacidad gravimétrica de 8.22 % en masa a 80.15 K y 2.38 % en masa a temperatura ambiente. Este comportamiento es típico para todos los materiales que almacenan mediante el proceso de fisisorción gases.

La diferencia obtenida entre los resultados con y sin correcciones cuánticas se debe a que las correcciones cuánticas reducen el número de moléculas con respecto a la simulación sin correcciones. Al reducir el número de moléculas se reduce el número de interacciones y, por tanto, la capacidad gravimétrica. A temperatura ambiente, cómo se puede observar en la figura, estas correcciones cuánticas casi no cambian los resultados.

Las isotermas a 80.15 K saturan rápidamente, mientras que las isotermas a temperatura ambiente crecen linealmente con la presión y no llegan a saturar. Esto se debe a que para altas temperaturas predomina la fase comprimida del gas, por eso presenta ese comportamiento lineal con la presión. La energía cinética de las moléculas a 298.15 K es demasiado alta como para que sean atrapadas permanentemente por los poros. Sin embargo, para bajas temperaturas se puede ver cómo conviven las dos fases.

La forma de las isotermas de 80.15 K corresponden, según la clasificación IUPAC, a una isoterma de tipo I. Es una isoterma reversible y cóncava respecto al eje de la presión. En la zona de presiones relativamente bajas, la cantidad almacenada aumenta rápidamente con la presión hasta alcanzar un máximo, indicando el llenado de los poros y la aparición de la fase comprimida. El rápido crecimiento se debe a que cuando la presión se va incrementando, la densidad de la fase adsorbida se incrementa más lentamente que la densidad de la fase no adsorbida, por lo que el material empieza a saturarse y el gas se comprime en la fase no adsorbida. Este tipo de isoterma es característica de materiales microporosos donde hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Las oscilaciones presentes en la gráfica se deben a la aleatoriedad del método Monte-Carlo. Para mitigarlas basta con aumentar el número total de iteraciones,  $n$ , o más concretamente aumentando  $m = n - n_{eq}$ , donde  $n_{eq}$  es el número de iteraciones para alcanzar el equilibrio.

Por otro lado, también cabe destacar su elevada densidad volumétrica a bajas tem-

peraturas, como se muestra en la siguiente figura. Sin tener en cuenta las correcciones cuánticas a la hora de realizar las simulaciones, llega a alcanzar el valor de  $67.64 \text{ kg/m}^3$  ( $54.63 \text{ kg/m}^3$  con correcciones cuánticas). Estos valores elevados se deben a su excepcional área superficial por unidad de volumen, de aproximadamente  $2\,200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , la más elevada entre los materiales porosos. Sin embargo, a temperaturas elevadas podemos ver cómo su comportamiento empeora, no llegando a superar los  $15.41 \text{ kg/m}^3$  en el caso de las simulaciones sin correcciones cuánticas, y  $14.99 \text{ kg/m}^3$  si se tienen en cuenta.

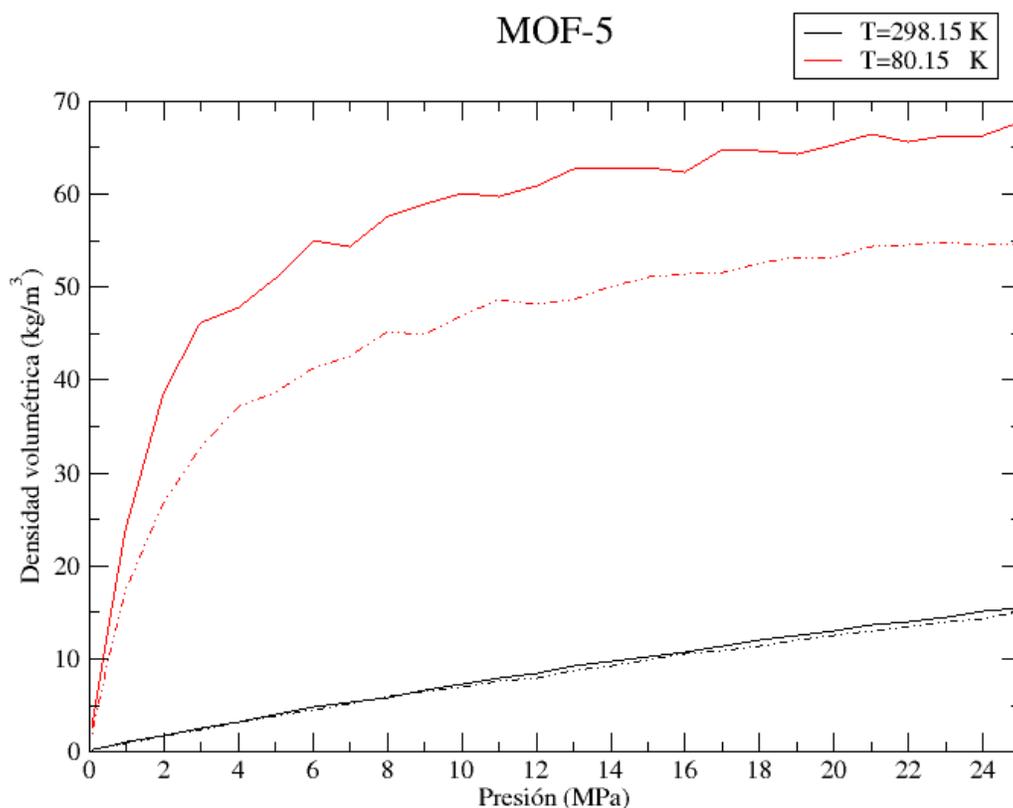


Figura 39: Densidad volumétrica del MOF-5.

Los resultados obtenidos no distan demasiado de los reflejados en múltiples experimentos realizados hasta la fecha. Vamos a comparar los resultados obtenidos en las simulaciones con los valores experimentales publicados este año por un grupo de investigación de la Universidad de Michigan [51].

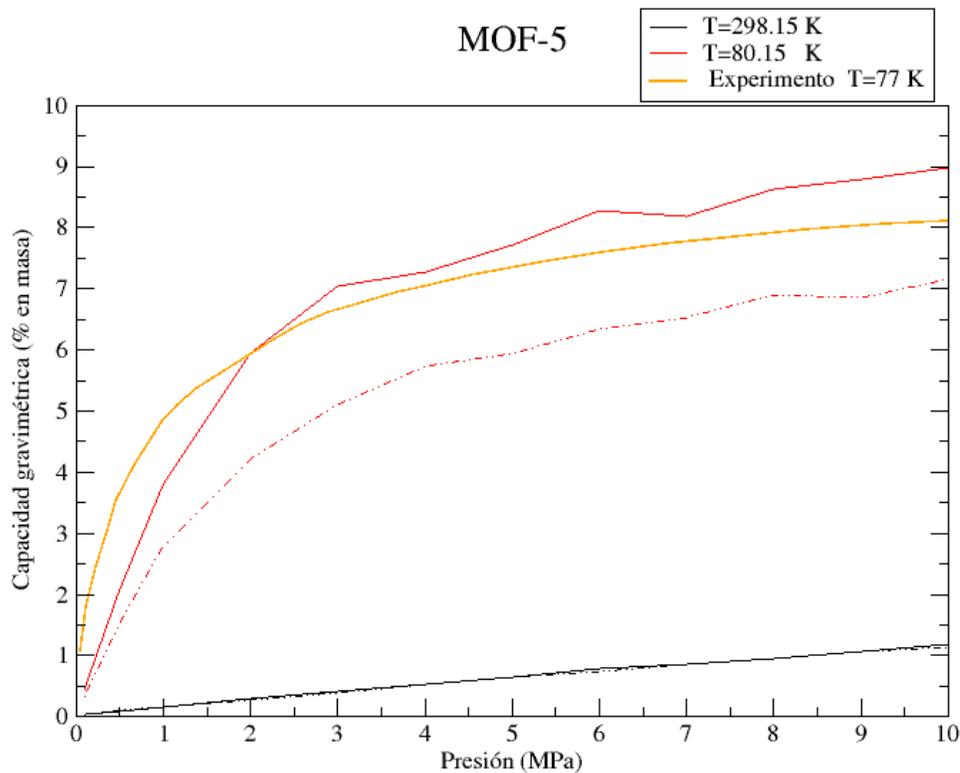


Figura 40: Capacidad gravimétrica experimental y teórica del MOF-5.

En la figura se puede ver cómo para un MOF-5 de características equivalentes al nuestro, a temperatura criogénica y a una presión de 10 MPa, se obtuvo en los experimentos una capacidad gravimétrica de 8.12% en masa, mientras que en nuestras simulaciones se obtuvieron unas capacidades gravimétricas de 7.14 y 8.96% en masa, con y sin correcciones cuánticas respectivamente. Una diferencia de apenas el 10% que pone de manifiesto el elevado grado de concordancia entre nuestras simulaciones y los datos obtenidos experimentalmente. El hecho de que la simulación sin correcciones cuánticas muestre una capacidad superior a la experimental indica que el potencial Lennard-Jones usado sobrestima las interacciones. Además, hay que tener en cuenta que nuestro material es un caso ideal, sin impurezas y totalmente activado, por lo que es normal que la capacidad gravimétrica obtenida sea algo superior a la real, por lo que los resultados obtenidos en las simulaciones son bastante aceptables.

A continuación, se comparan los resultados obtenidos para la densidad volumétrica a través de las simulaciones con los obtenidos experimentalmente [51].

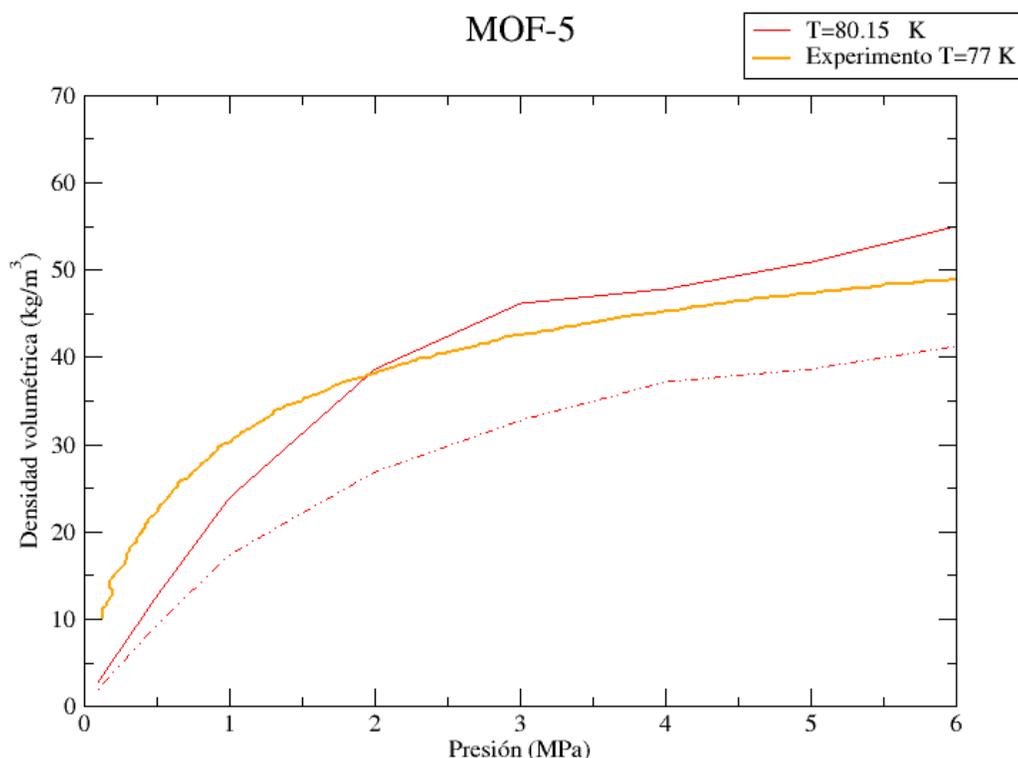


Figura 41: Capacidad volumétrica experimental y teórica del MOF-5.

Como en el caso anterior, se aprecia una elevada concordancia entre los resultados experimentales ( $48.89 \text{ kg/m}^3$ ) y los obtenidos en las simulaciones ( $55 \text{ kg/m}^3$  sin correcciones cuánticas y  $41.22 \text{ kg/m}^3$  con correcciones cuánticas). Una diferencia de apenas el 11-14 % que reafirma la gran utilidad del método Monte Carlo-Metrópolis par el estudio de isothermas de adsorción.

Estudiamos la posición de las moléculas en el interior del poro a través de su histograma. Para calcular el histograma, al tratarse de un sistema tridimensional en el que las superficies no están localizadas de forma concreta ni sencillas, hay que concentrar o proyectar todas las superficies del MOF en dos grupos de superficies, una en cada eje o arista. Para cada molécula de hidrógeno se calcula la distancia  $dn$  de la molécula al átomo de la celda más próximo. A continuación, se calcula la distancia  $s$  de la molécula al grupo de superficies con  $Z \leq Z_C$ , siendo  $Z_C$  la coordenada  $Z$  del centro de la celda:

- Si la coordenada  $Z$  de la molécula es mayor que  $Z_C$ , entonces  $s = a - dn$ , donde  $a$  es la longitud de una arista del MOF, por ejemplo,  $25.59 \text{ \AA}$  en el caso del MOF-5.

- Si  $Z \leq ZC$ , entonces  $s = dn$ .

La posición de la molécula respecto del centro del eje  $z$  es  $s - (a/2)$ . Finalmente, se cuenta el número de moléculas en cada intervalo de posiciones.

Hemos dibujado el histograma de la posición de las moléculas de hidrógeno en el interior del MOF-5 a dos temperaturas diferentes (80.15 y 298.15 K) y a la presión de 25 MPa [ver figura 42]. El histograma se ha realizado a la máxima presión empleada en las simulaciones, porque así garantizamos que el número de moléculas presentes sea el máximo.

Hemos representado la energía potencial en el interior del MOF-5 a lo largo del eje  $Z$  y para  $(X,Y)=(XC,YC)$ , donde  $XC$  e  $YC$  son las coordenadas  $X$  o  $Y$  del centro de la celda, en la figura 43. Presenta esa forma debido al solapamiento de los potenciales de las moléculas situadas en las aristas opuestas del material. No hay que concebir el poro del MOF como un espacio vacío entre seis paredes, sino como un volumen, como una esfera hueca donde se pueden adsorber las moléculas.

Si comparamos el histograma con la energía potencial del sistema, podemos ver cómo las zonas de mayor concentración de moléculas coinciden con los mínimos del potencial, que son las zonas más estables. Cuanto más negativo sea el potencial, mayor será la atracción que ejercerá sobre las moléculas.

Se puede observar picos en la concentración en torno a los 3.14 Å y 22.45 Å de distancia respecto a la arista del poro. Éstos representan la primera capa de adsorción. Las zonas de más concentración se encuentran a unos 3 Å de las aristas del material debido a que el diámetro cinético de las moléculas de  $H_2$  es de 2.9 Å. Los picos de menor altura representan la segunda capa situada sobre la primera y su origen se debe a las interacciones, ligeramente atractivas, con dicha primera capa.

Si se afina la vista, se puede comprobar cómo el mínimo de la energía potencial no coincide con el máximo del histograma exactamente, sino que está un poco desplazado hacia la derecha. Esto se debe a la forma utilizada para calcular el histograma y la energía potencial. El histograma es una proyección a lo largo de una arista, mientras que la energía potencial está calculada a lo largo de un eje. Para calcular el histograma se ha tenido en cuenta la energía potencial en las tres dimensiones ( $x$  y  $z$ ), y en la figura de la energía potencial solo se está dibujando la energía sobre el eje  $Z$ . Esta forma de representar el histograma y la energía potencial es lo que nos permite comparar de forma más visual ambos.

### MOF-5

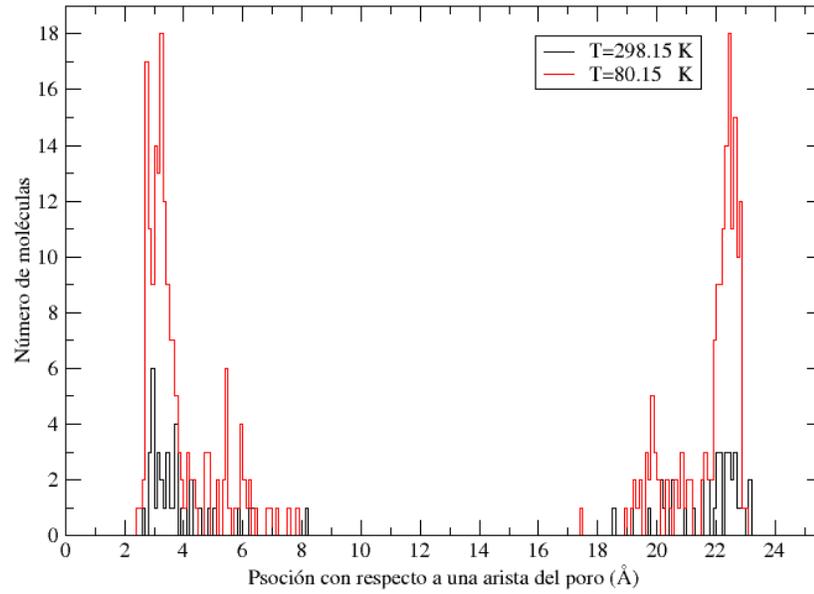


Figura 42: Histograma de la posición de las moléculas de  $H_2$  en el interior del MOF-5.

### MOF-5

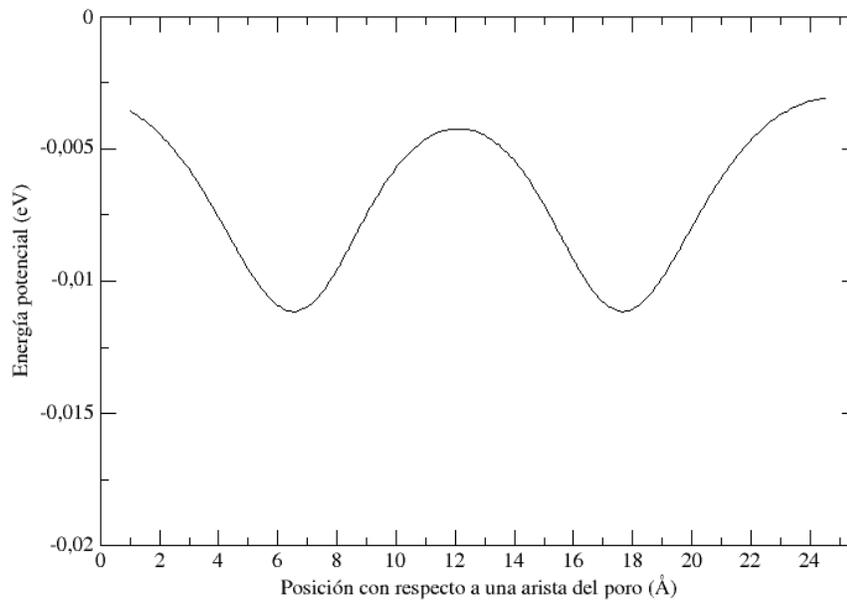


Figura 43: Energía potencial de las moléculas de  $H_2$  en el interior del MOF-5.

## 10.5. Capacidad Gravimétrica del HKUST-1

Es interesante comparar la capacidad gravimétrica del MOF-5 con la del HKUST-1, ya que son MOFs muy conocidos y estudiados hasta la fecha. El HKUST-1 presenta una superficie específica de  $1\,944\text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen específico de poro de aproximadamente  $0.333\text{ cm}^3/\text{g}$ . Ambos valores son menores que los del MOF-5, y esto se verá reflejado en los resultados. La densidad del HKUST-1 es de  $1.219\text{ g}/\text{cm}^3$  [28], dando lugar a una accesibilidad de los poros de casi el 41 %, que contrasta con el casi 93 % del MOF-5.

Del mismo modo que en el apartado anterior, se procede a calcular la capacidad gravimétrica, así como la volumétrica, del HKUST-1, a dos temperaturas diferentes (80.15 y 298.15 K).

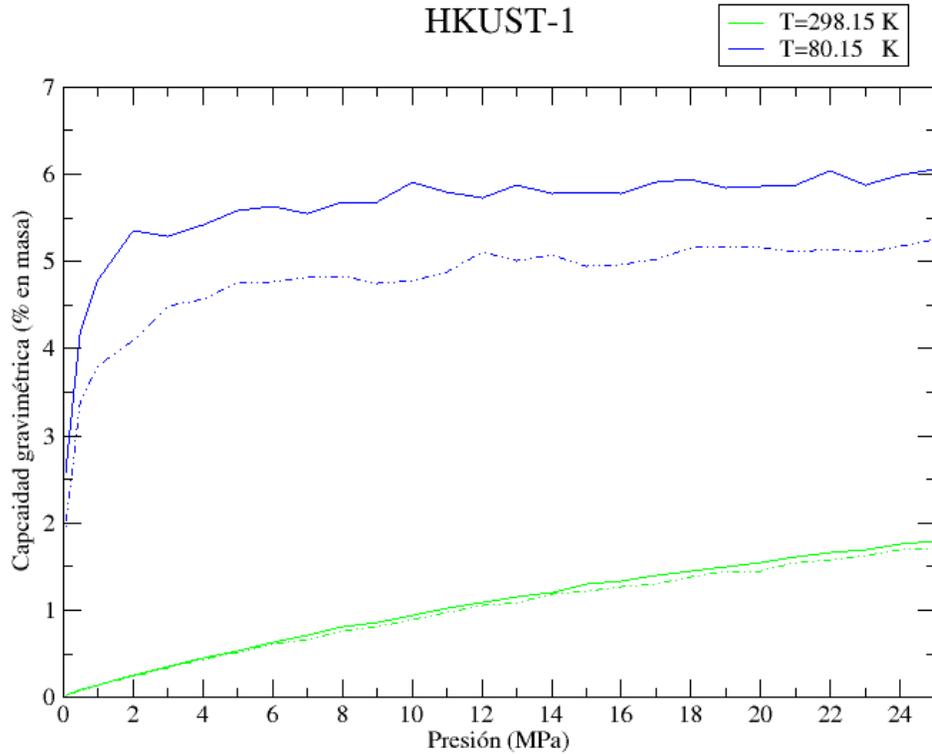


Figura 44: Capacidad gravimétrica del HKUST-1.

La línea sólida corresponde a la capacidad gravimétrica obtenida sin correcciones cuánticas, mientras que la línea punteada representa los valores obtenidos teniendo en cuenta las correcciones cuánticas de Hibbs-Feynman.

Se aprecia cómo a temperatura ambiente, el crecimiento de la capacidad gravimétrica con la presión es lineal sin llegar a saturar, pues apenas existe una fase fisisorbida debido a la elevada energía cinética que presentan las moléculas de  $H_2$ . Debido a la elevada temperatura se almacena, principalmente, hidrógeno por compresión.

La isoterma de 80.15 K es del mismo tipo que la del MOF-5, estudiada anteriormente. Se puede ver cómo la cantidad adsorbida aumenta rápidamente a medida que la presión aumenta, hasta alcanzar una meseta, indicando el llenado de los poros y la aparición de la fase comprimida.

A 80.15 K, sin tener en cuenta las correcciones cuánticas, se puede ver cómo satura a los 6% en masa (5.25% en masa si se tienen en cuenta las correcciones cuánticas), mientras que a temperatura ambiente llega a alcanzar los 1.78% en masa (1.69% en masa si se tienen en cuenta las correcciones cuánticas), valores muy inferiores a los obtenidos por el MOF-5: 10% en masa (8.22% en masa) y 2.5% en masa (2.38% en masa) respectivamente.

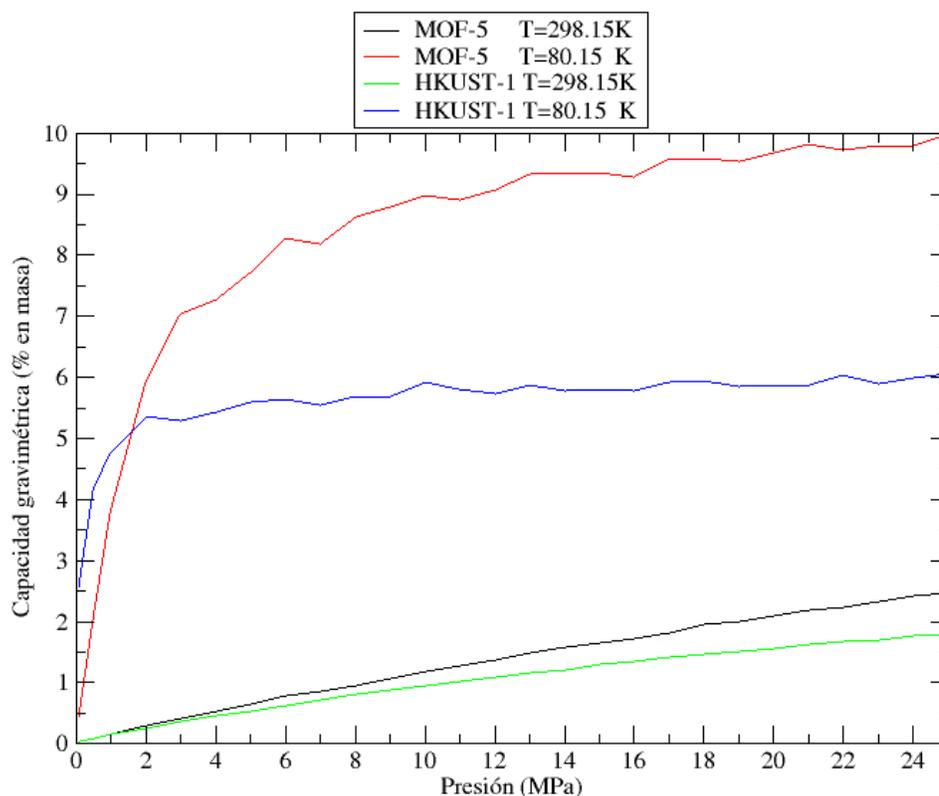


Figura 45: Comparación de las capacidades gravimétricas del MOF-5 y el HKUST-1.

Como se avanzó al principio, esta diferencia en la capacidad gravimétrica es debida a que la superficie específica del HKUST-1 es menor que la del MOF-5, por lo que presenta menor número de poros accesibles para el almacenamiento de hidrógeno.

Analizando los resultados obtenidos para la densidad volumétrica del HKUST-1, podemos ver cómo a 80.15 K y 25 MPa, si no se tienen en cuenta las correcciones cuánticas, alcanza un valor de  $61.07 \text{ kg/cm}^3$ . Sin embargo, a temperatura ambiente podemos ver cómo su comportamiento empeora, no llegando a superar  $17.23 \text{ kg/cm}^3$ . Si se tienen en cuenta las correcciones cuánticas estos valores cambian a  $52.52 \text{ kg/cm}^3$  y  $16.39 \text{ kg/cm}^3$  respectivamente.

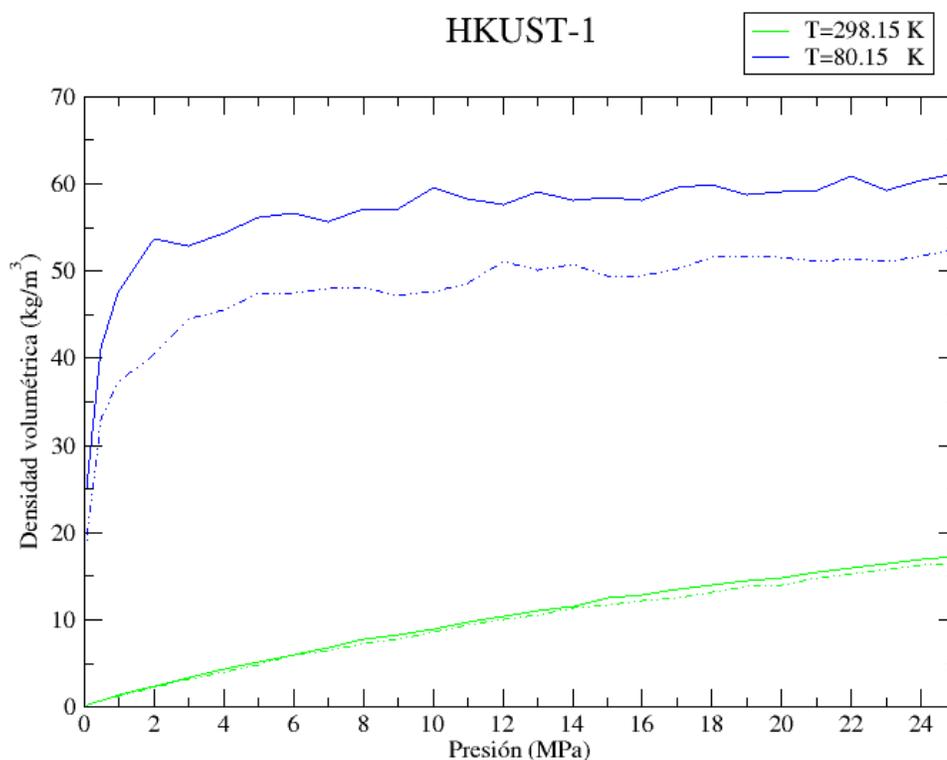


Figura 46: Densidad volumétrica del HKUST-1.

Se ha podido comprobar cómo a temperatura ambiente, ambos materiales presentan un comportamiento similar, con capacidades gravimétricas bajas, incluso a elevadas presiones. Del mismo modo, si se compara su densidad volumétrica, calculada sin tener en cuenta las correcciones cuánticas, se verán resultados análogos.

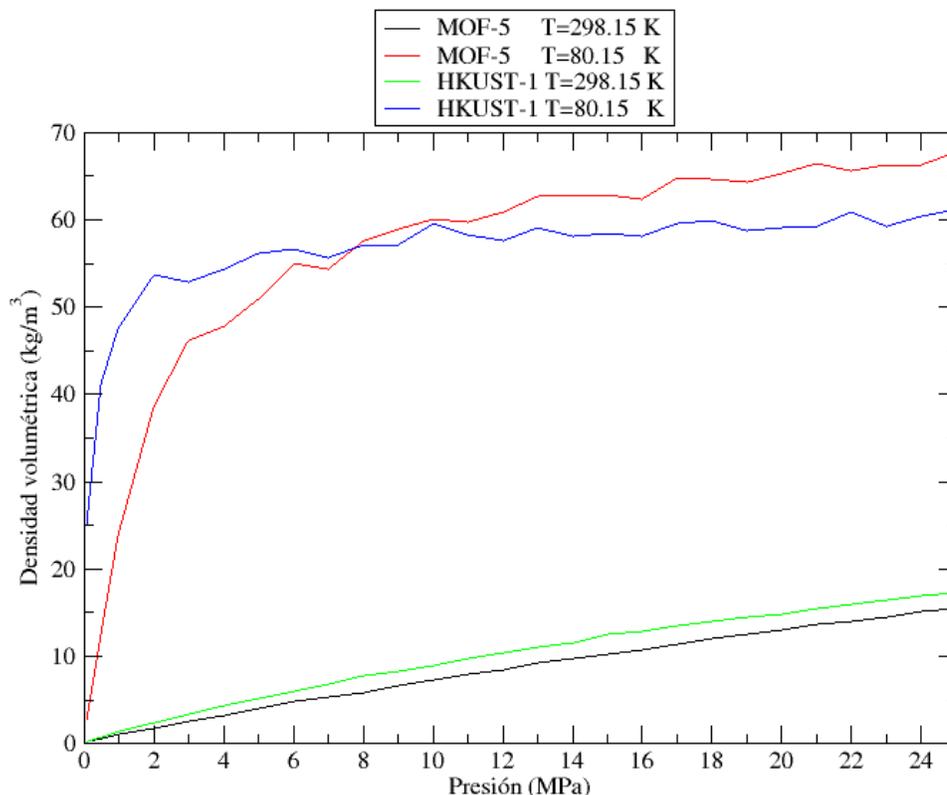


Figura 47: Comparación de las densidades volumétricas del MOF-5 y el HKUST-1.

Se obtiene que el HKUST-1 posee una capacidad volumétrica de unos  $61 \text{ kg/cm}^3$  a  $80.15 \text{ K}$  y de  $17.23 \text{ kg/cm}^3$  a  $298.15 \text{ K}$ , frente a los  $67.641 \text{ kg/cm}^3$  y  $15.4 \text{ kg/cm}^3$  del MOF-5 a esas mismas temperaturas.

Vemos cómo a temperatura ambiente, la curva del HKUST-1 supera a la del MOF-5, mientras que en la representación de la capacidad gravimétrica esto no pasaba. El motivo de esto es que mientras la capacidad gravimétrica está asociada a la superficie específica, la densidad volumétrica está afectada en mayor medida por las interacciones con los centros no coordinados.

En materiales con superficies homogéneas, la entalpía de adsorción permanece constante mientras avanza la adsorción, mientras que los MOFs, debido a la existencia de cavidades de distintos tamaños y a la unión de clústeres metálicos y puentes orgánicos, presentan superficies muy heterogéneas donde la entalpía de adsorción disminuye paulatinamente. En los MOFs, las moléculas se adsorberán en primer lugar en los centros activos que presentan mayor interacción, por ejemplo esquinas y metales, para ir ocupando a continuación, poco a poco, aquellos lugares donde existe una interacción de menor intensidad. Por ese motivo, a elevadas temperaturas, la curva verde se sitúa por

encima de la del MOF-5, debido a que la presencia de centros metálicos es mayor en el HKUST-1.

En la representación de la posición de las moléculas de  $H_2$  en el interior del HKUST-1, las zonas de más concentración se encuentran a unos 3 Å de las aristas del material. Esto es debido a que el diámetro cinético de las moléculas de  $H_2$  es de 2.9 Å.

### HKUST-1

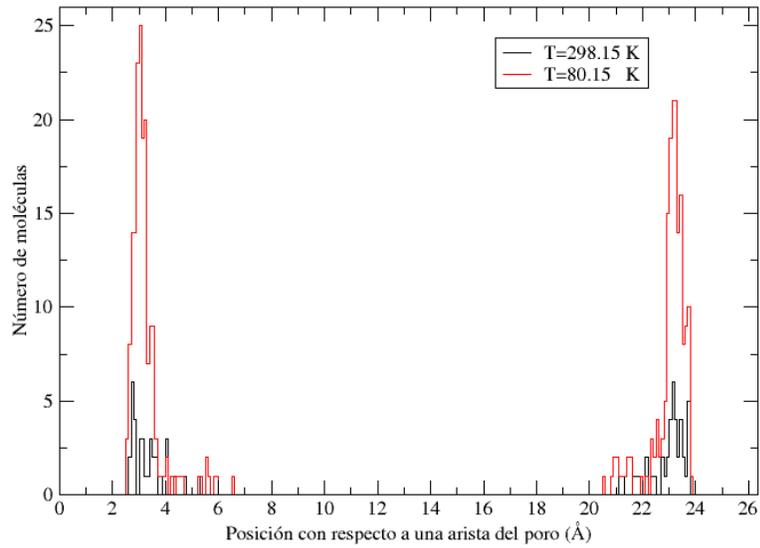


Figura 48: Histograma de la posición de las moléculas de  $H_2$  en el interior del HKUST-1.

### HKUST-1

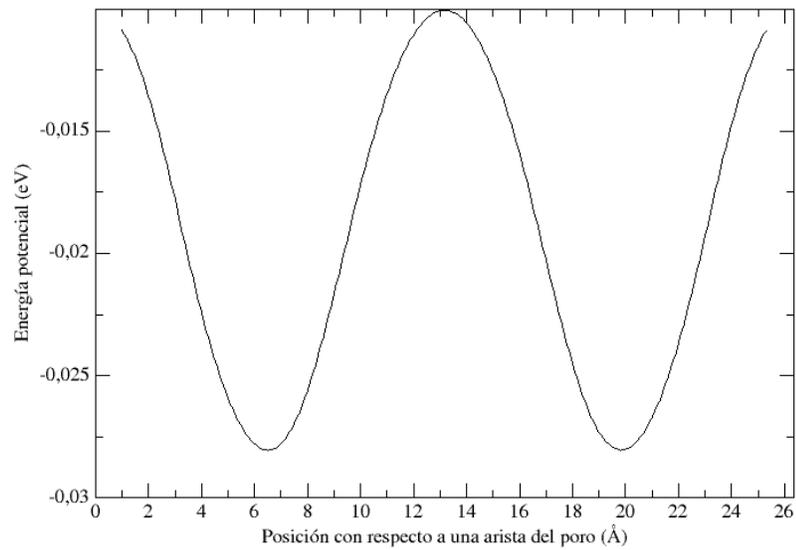


Figura 49: Energía potencial de las moléculas de  $H_2$  en el interior del HKUST-1.

Llama la atención que la capacidad gravimétrica del MOF-5 a bajas temperaturas sea mucho mayor que la del HKUST-1, cuando, como podemos ver en el histograma, el número de moléculas que presenta es menor, 18 frente a 25 del HKUST-1. Esto se debe a que la masa de la celda del MOF-5 es mucho menor que la masa de la celda del HKUST-1 y porque al ser el poro del HKUST-1 más grande, el número de moléculas que capta es mayor. Pero lo que importa es que el volumen específico de poro del MOF-5 ( $0.54\text{-}0.61\text{ cm}^3/g$ ) es mayor que el del HKUST-1 ( $0.333\text{ cm}^3/g$ ).

Como en el caso del MOF-5, se puede ver cómo los mínimos del potencial coinciden con los picos de mayor concentración en el histograma. Estas zonas se hallan a una distancia aproximada de  $3\text{ \AA}$  de las aristas del material formando la primera capa de moléculas adsorbidas. Los picos de menor altura representan la segunda capa de moléculas fisisorbidas, que interaccionan débilmente con la primera.

Por último, comparamos los resultados obtenidos para la capacidad gravimétrica del HKUST-1 con los obtenidos experimentalmente. Primero comparamos los resultados a temperatura ambiente [52].

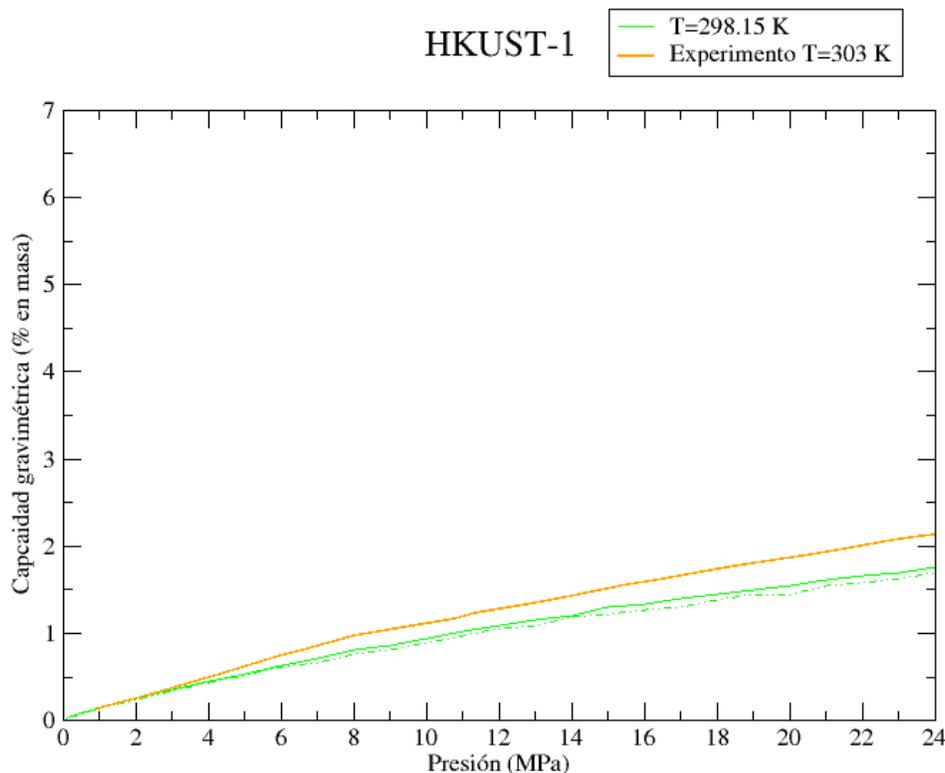


Figura 50: Capacidad gravimétrica experimental y teórica del HKUST-1 a temperatura ambiente.

Los resultados experimentales muestran una capacidad gravimétrica, a 25 MPa y 303 K, de 2.15 % en masa, mientras que el valor obtenido por las simulaciones, sin correcciones cuánticas, es de 1.75 % en masa (1.69 % en masa si se tienen en cuenta las correcciones cuánticas). En este caso se puede observar cómo el valor experimental supera al de las simulaciones, habiendo una diferencia del 20 % aproximadamente. Esto puede ser debido a la muestra empleada a la hora de hacer el experimento, ya que a veces la utilización de diferentes muestras del mismo material, para la realización del mismo experimento, dan resultados algo diferentes. Aún así, se puede comprobar cómo existe un acuerdo bastante notable entre lo obtenido en las simulaciones y lo real.

A continuación, comparamos los resultados obtenidos a temperaturas criogénicas [53].

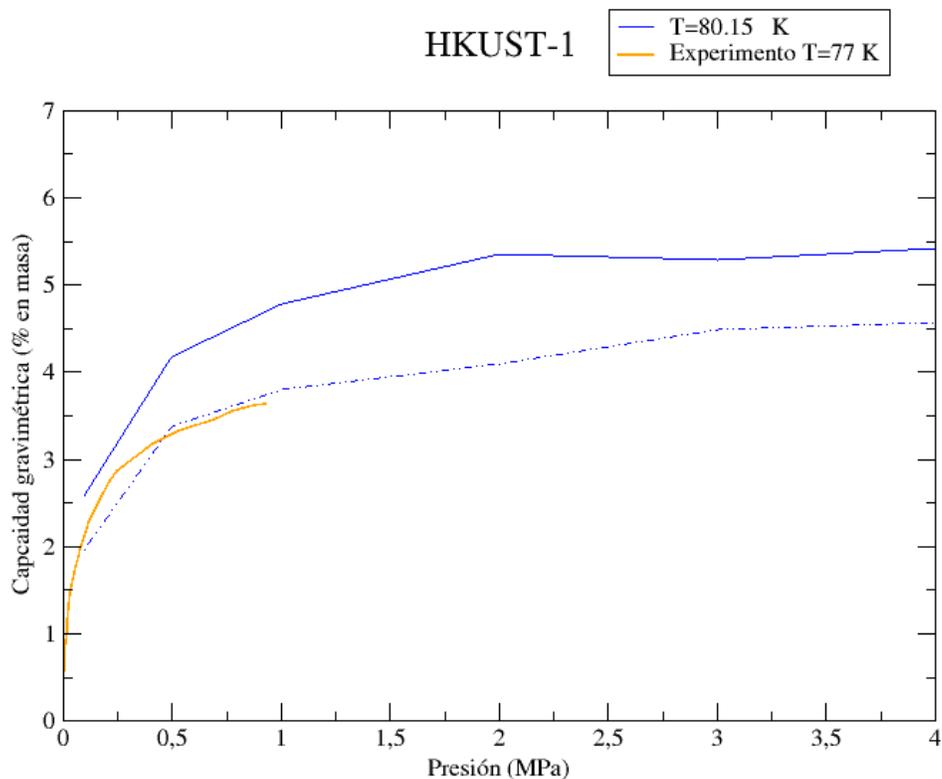


Figura 51: Capacidad gravimétrica experimental y teórica del HKUST-1 a temperatura criogénica.

En esta ocasión, se puede observar cómo la diferencia entre el valor obtenido a 1 MPa a través de las simulaciones con correcciones cuánticas (3.78 % en masa) dista muy poco de los resultados experimentales (3.68 % en masa). Una diferencia de apenas un 6 % que pone de manifiesto el gran acuerdo existente entre los resultados obtenidos a través de las simulaciones y los resultados experimentales. A la misma presión pero

sin correcciones cuánticas, la capacidad gravimétrica asciende a 4.77% en masa, por lo que se puede reafirmar que el potencial Lennard-Jones sobrestima las interacciones dando lugar a capacidades gravimétricas superiores que las experimentales.

## 11. Conclusiones

Se ha podido comprobar cómo la versatilidad estructural, las elevadas superficies específicas y los grandes volúmenes de poro que presentan los MOFs los convierten en materiales prometedores para posibles usos en almacenamiento de hidrógeno, así como para catálisis, encapsulación de aditivos, separación de gases, etc. Además, no presentan los problemas de difusión o incorporación limitada de iones como presentan las zeolitas. Aunque los avances realizados desde que se descubrieron han sido notables, todavía hay que seguir investigando hasta que se pueda llegar a comercializar con ellos a nivel industrial.

Se ha comprobado que hay un buen grado de concordancia entre los resultados de las simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis y los resultados experimentales. Las capacidades gravimétricas obtenidas para ambos materiales, MOF-5 y HKUST-1, no se alejan demasiado de los resultados experimentales hechos hasta la fecha. Las pequeñas diferencias se deben en gran medida a que en estas simulaciones se usa el potencial Lennard-Jones, que sobrestima las interacciones y por tanto también sobrestima las capacidades de almacenamiento, y se utilizan estructuras ideales, que no presentan impurezas ni defectos cristalinos.

Las simulaciones nos muestran cómo, a pesar de obtener capacidades gravimétricas y volumétricas relativamente elevadas, todavía hay que seguir investigando para poder alcanzar los objetivos propuestos por el DOE y así poder desarrollar vehículos que no emitan ningún tipo de emisión y que alcancen autonomías comparables a los vehículos convencionales actuales.

Algunas empresas de automóviles están apostando fuerte por el desarrollo de estos vehículos, pero todavía queda mucho por avanzar para poder alcanzar en España la situación del vehículo de hidrógeno presente en California, por ejemplo. Aunque sea factible en un futuro, actualmente necesita una inversión importante de dinero para conseguir ese nivel de desarrollo, incentivar su uso y para mejorar el soporte que se da a estos coches. Solo hay seis hidrogeneras repartidas de forma muy arbitraria sobre el mapa de España y apenas pueden dar soporte a más de dos coches al día.

En resumen, los MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en materiales convencionales como las zeolitas o las arcillas. Son materiales prometedores para el almacenamiento de hidrógeno, así como para otros gases, pero todavía se deben solucionar problemas relacionados con la estabilidad o la conductividad térmica, entre otros.



## Referencias

- [1] BP ENERGY, *BP Energy Outlook*, 2019.
- [2] AGENCIA INTERNACIONAL DE LA ENERGÍA RENOVABLE, *Energía Renovable y Trabajo*, 2016.
- [3] CABRIA ÁLVARO, I., *Una economía basada en el hidrógeno*, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid. Documento no publicado.
- [4] RIFKIN, J., *La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*, Editorial Paidós, Barcelona, 2002.
- [5] AGENCIA INTERNACIONAL DE LA ENERGÍA RENOVABLE, *Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2018.
- [6] VANHOUDT, W.; BARTH, F.; SCHMIDT, P. y WEINDORF, W. (LBST), *Power-to-gas – Short term and long term opportunities to leverage synergies between the electricity and transport sectors through power-to-hydrogen*; Brussels/Munich, 2016.
- [7] AMORES, E.; ROJAS, N.; SÁNCHEZ-MOLINA, M. y SEVILLA, G., *Electrólisis PEM para la producción de hidrógeno renovable: Proyecto ENHIGMA*, Centro Nacional del Hidrógeno, Energética XXI, 2018.
- [8] BOTAS, J. A.; CALLES, J. A.; DUFOUR, J. y SAN MIGUEL, G., *La economía del hidrógeno- Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI*, Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles.
- [9] HYDROGEN EUROPE INDUSTRY SECRETARIAT, *Hydrogen Production*, Bélgica, 2017.
- [10] DEPARTAMENTO DE ENERGÍA DE LOS ESTADOS UNIDOS (DOE), *Materials-Based Hydrogen Storage*, Energy Efficiency and Renewable Energy, Washington, DC, 2019.

- [11] PTE-HPC, *La economía del hidrógeno*, Plataforma Tecnológica Española del Hidrógeno y de las Pilas de Combustible, 2016.
- [12] AGENCIA ESPAÑOLA DEL HIDRÓGENO, *Los números del hidrógeno*, Madrid, 2018.
- [13] CALVO MARTÍN, F. J.; RODRÍGUEZ, J. F.; LUENGO RODRÍGUEZ, M. y RAMOS CRIADO, P. A., *Energías y medio ambiente. IX Jornadas ambientales*, Ediciones Universidad de Salamanca, Salamanca, 2004. págs. 305-333.
- [14] AMOS, W. A., *Cost of Storing and Transporting Hydrogen*, National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [15] PENG, D. Y. y ROBINSON, D., *A New Two-Constant Equation of State*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1985.
- [16] GONZÁLEZ GARCÍA CONDE, A., *Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno*, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial y Propulsión – INTA, 2010-2009.
- [17] MURRAY, L. J.; MIRCEA, D.; y LONG, J. R., *Hydrogen storage in Metal–Organic Frameworks*, Chemical Society Reviews, 2009.
- [18] GÁNDARA, F., *Metal-organic Frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades*, Real Sociedad Española de Química, 2012.
- [19] GUTIÉRREZ FERNÁNDEZ, I., *Aplicación de materiales nanoestructurados Metal-Orgánico (MOFs) en procesos de adsorción y catálisis heterogénea*, Universidad de Oviedo, 2015.
- [20] FURUKAWA, H., *Isoreticular Expansion of Metal-Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals*, Inorg. Chem., 2011.
- [21] SUN, Y.; WANG, L.; ARMER, W. A.; HUANG, L.; SHAN, J. y TONG, R., *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks*, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2012.
- [22] ORCAJO, M. G.; BOTAS, J. A.; CALLEJA, G. y SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M., *Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno*, Departamento de Tecnología

Química y Energética (ESCET) e Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, 2011.

- [23] RAMOS-FERNÁNDEZ, E. V., *Methane storage in porous solids: From Activated Carbons to Metal Organic Frameworks*, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante, 2014 .
- [24] KRAWIEC, P.; KRAMER, M.; SABO, M.; KUNSCHKE, R.; FRÖDE, H. y KASKEL, S., *Advanced in Engineering Materials*, 2006, págs. 293-296.
- [25] YAGHI, O. M. *MOFs and their energy applications*, Department of Chemistry, UC Berkeley, Lawrence Berkeley National Laboratory, Kavil Energy Nanosciences Institute, Berkeley, 2015.
- [26] YILMAZ, B.; TRUKHAN, N. y MÜLLER, U., *Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks*, 2012.
- [27] SORRIBAS, S. y TÉLLEZ, C., *MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes*, Boletín Grupo Español del Carbón, Zaragoza.
- [28] VILLAJOS COLLADO, J. A., *Adsorción de hidrógeno en materiales MOF: estrategia para la inclusión de centros de adsorción preferente*, Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Móstoles, 2017.
- [29] GROSS, K. J.; RUSSELL CARRINGTON, K.; BARCELO, S.; KARKAMKAR, A.; PUREWAL, J. y CHANDRA, D., *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*, H2 Technology Consulting, 2012.
- [30] VAN WYLEN, G. J. y SONNTAGE, R. E., *Fundamental of classical Thermodynamics*, 3a. ed, Nueva York, John Wiley and Sons, 1986.
- [31] DOMÍNGUEZ, J. J., *Celdas de combustible (I)*, Anales de Mecánica y Electricidad, Asociación de Ingenieros del ICAI, Madrid, 2002.
- [32] PEDRO BARRACHINA, J. L., *Las pilas de combustible*, Universidad Politécnica de Valencia.

- [33] BARRERAS, F. y LOZANO, A., *Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM*, LITEC, CSIC y Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2010.
- [34] FUNDACIÓN CIDAUT, INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN TRANSPORTE Y ENERGÍA, *El Hidrógeno y las Pilas de combustible. El recorrido de la energía*, Consejería de Economía y Empleo - Ente Regional de la Energía de Castilla y León, León 2007.
- [35] HYDROVILLE, *How is Hydrogen Transported?*, Compagnie Maritime Belge (CMB), Bélgica, 2000.
- [36] HY4HEAT.INFO, *Hy4Heat*, The Department for Business, Energy and Industrial Strategy, 2018.
- [37] H2PIYR.EU, *Corredor de hidrógeno para la Región Pirenaica*, H2PiyR, 2016.
- [38] H2PIYR.EU, *Corredor de hidrógeno para la Región Pirenaica. Objetivos Red de Hidrogeneras*, H2PiyR, 2016.
- [39] CNH2.ES *Mapa Hidrogeneras*, Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Ciudad Real, 2018.
- [40] CNH2.ES *Estación de Repostaje de Hidrógeno – Hidrogenera*, Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Ciudad Real, 2018.
- [41] DEPARTAMENTO DE ENERGÍA DE LOS ESTADOS UNIDOS (DOE), *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles*.
- [42] CABRIA ÁLVARO, I., *Simulaciones de Montecarlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos.*, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid. Documento no publicado.
- [43] MOLINA, L. e CABRIA, I., *Física Computacional. Capítulo 8: Métodos de Monte Carlo*, Universidad de Valladolid, 2014. Documento no publicado.
- [44] CABRIA ÁLVARO, I. *Modeling and Simulations in Science: How to Write Code for Monte Carlo Simulations*, Department of Theoretical Physics University of Valladolid, Valladolid. Documento no publicado.

- [45] BAIXAULI, L. G. y Cobos, J. C., *Conjunto de Gibbs. El método de entropía máxima en mecánica estadística.*, Valladolid, 1996.
- [46] LENNARD-JONES, J. E., *On the Determination of Molecular Fields*, Proc. R. Soc. Lond. A, 106, 463-477, 1924.
- [47] SOAVE, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203, 1972.
- [48] DELGADO, J. G., *Notas de Termodinámica Química: Ecuación de estado*, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2017.
- [49] ROSI, N. L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D. T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M. y YAGHI, O. M., *Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks.*, Science, 300, 1127-1129, 2003.
- [50] JMOL: AN OPEN-SOURCE JAVA VIEWER FOR CHEMICAL STRUCTURES IN 3D. [HTTP://WWW.JMOL.ORG/](http://www.jmol.org/). VERSION 13.0. ACCESSED ON SEPTEMBER 22 2019.
- [51] AHMED, A.; SETH, S.; PUREWAL, J.; WONG-FOY, A. G.; VEENSTRA, M.; MATZGER, A. J. y SIEGEL, D. J., *Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks*, Universidad de Michigan, 2019.
- [52] MOELLMER, J.; DREISBACH, F.; GLAESER, R. y STAUDT, R., *High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1*, Microporous and Mesoporous Materials, 2011. págs. 140-148.
- [53] XIAO, B; WHEATLEY, P. S.; ZHAO, X.; FLETCHER, A. J.; FOX, S.; ROSSI, A. G.; MEGSON, I. L.; BORDIGA, S.; REGLI, L.; THOMAS, K. M. y MORRIS, R. E., *High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework*, J. Am. Chem. Soc. 129, 1203-1209, 2007.

## Índice de figuras

1.	Producción de hidrógeno. . . . .	10
2.	Fuentes de producción de hidrógeno [6]. . . . .	11
3.	Electrólisis del agua. . . . .	12
4.	Electrólisis tipo PEM. . . . .	13
5.	Capacidad gravimétrica vs capacidad volumétrica para diferentes materiales [10]. . . . .	14
6.	Orto-hidrógeno y para-hidrógeno. . . . .	16
7.	Concentración de para-hidrógeno en función de la temperatura [14]. . . . .	17
8.	Quimisorción de hidrógeno en un hidruro metálico. . . . .	19
9.	Fisorción. . . . .	20
10.	Composición y estructura de un Metal-Organic-Framework. . . . .	22
11.	Expansión reticular MOF-5 [20]. . . . .	23
12.	Estructura de los materiales MOF-5 y HKUST-1. Gris: C, blanco: H, rojo, O, morado: Zn, naranja: Cu. . . . .	23
13.	Centros metálicos del MOF Mn-BTT. . . . .	24
14.	Superficie específica de diferentes materiales porosos. El valor entre paréntesis representa el volumen específico del poro en $cm^3/g$ [25]. . . . .	25
15.	Representación de diferentes tipo de interpenetración para el MOF-5: a) red sencilla, b)interpenetración, c) entretejido y d) modo de entretejido en el que existe contacto entre las redes, de modo que se unen los ligandos en su mitad. . . . .	26
16.	Reducción de $CO_2$ con ayuda de un MOF. . . . .	26
17.	Isotermas de adsorción del hidrógeno para diferentes materiales a 77K. . . . .	28
18.	Izquierda: Interacción de Van der Waals: dipolo - dipolo inducido. Derecha: Interacción de Van der Waals: dipolo inducido - dipolo inducido. . . . .	29
19.	Distribución del hidrógeno en el interior de un poro [29]. . . . .	30
20.	Distribución del hidrógeno en el interior de un poro [29]. . . . .	31
21.	Configuración stack pila de combustible de 5 células. Pila de membrana polimérica. . . . .	33
22.	Diagrama de la celda de combustible de Williams Grove. . . . .	34
23.	Esquema del funcionamiento de una pila de combustible [34]. . . . .	35
24.	Esquema de un sistema convencional y de una pila de combustible [32]. . . . .	36
25.	Diferentes formas de transportar hidrógeno [35]. . . . .	37
26.	Proyecto Hy4Heat [36]. . . . .	38
27.	Corredor de hidrógeno para la Región Pirenaica, 2014-2020 [38]. . . . .	39
28.	El vehículo de hidrógeno. . . . .	41
29.	Mercedes-Benz F125. . . . .	42
30.	Estructura del MOF-5. . . . .	55
31.	Estructura en perspectiva del MOF-5. . . . .	55
32.	Zonas favorables para el almacenamiento de $H_2$ en el MOF-5. . . . .	56
33.	Estructura en perspectiva del HKUST-1. . . . .	57
34.	Estructura en perspectiva del HKUST-1. . . . .	57

35.	Zonas favorables para el almacenamiento de $H_2$ en el HKUST-1. . . . .	58
36.	Representación de Energía - $\mu N$ para el MOF-5. . . . .	59
37.	Representación de Energía - $\mu N$ para el HKUST-1. . . . .	60
38.	Capacidad gravimétrica del MOF-5 a dos temperaturas diferentes. . . . .	61
39.	Densidad volumétrica del MOF-5. . . . .	63
40.	Capacidad gravimétrica experimental y teórica del MOF-5. . . . .	64
41.	Capacidad volumétrica experimental y teórica del MOF-5. . . . .	65
42.	Histograma de la posición de las moléculas de $H_2$ en el interior del MOF-5. . . . .	67
43.	Energía potencial de las moléculas de $H_2$ en el interior del MOF-5. . . . .	67
44.	Capacidad gravimétrica del HKUST-1. . . . .	68
45.	Comparación de las capacidades gravimétricas del MOF-5 y el HKUST-1. . . . .	69
46.	Densidad volumétrica del HKUST-1. . . . .	70
47.	Comparación de las densidades volumétricas del MOF-5 y el HKUST-1. . . . .	71
48.	Histograma de la posición de las moléculas de $H_2$ en el interior del HKUST-1. . . . .	73
49.	Energía potencial de las moléculas de $H_2$ en el interior del HKUST-1. . . . .	73
50.	Capacidad gravimétrica experimental y teórica del HKUST-1 a temperatura ambiente. . . . .	74
51.	Capacidad gravimétrica experimental y teórica del HKUST-1 a temperatura criogénica. . . . .	75

## Índice de cuadros

1.	Isotermas de gases reales [30]. . . . .	32
2.	Objetivos del almacenamiento de hidrógeno a bordo para vehículos de celda de combustible [41]. . . . .	43
3.	Valores de $a^6$ y $a^{12}$ para el MOF-5. . . . .	50
4.	Valores de $a^6$ y $a^{12}$ para el HKUST-1 . . . . .	51