



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

15 de septiembre de 2020

Grado en Física

**Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del
almacenamiento de hidrógeno en Torusenos**

Autor: David Caviedes Velasco

Tutor: Iván Cabria Álvaro

Índice

1. Introducción	5
2. Algunas propiedades del Hidrógeno	5
2.1. Sorción	5
2.1.1. Adsorción	5
2.1.2. Absorción	6
2.1.3. Diferencias entre Absorción y Adsorción	6
2.2. Diagrama de Fases	7
2.2.1. Fluido supercrítico	7
3. La economía del hidrógeno	10
3.0.1. Producción	10
3.0.2. Almacenamiento	11
3.0.3. Distribución	12
3.0.4. Uso: Celda de hidrógeno	12
3.0.5. El coche de hidrógeno ya es una realidad	14
4. Materiales Sólidos Porosos	17
4.1. Clasificación de la IUPAC de los materiales sólidos porosos	17
4.2. Polímeros orgánicos	17
4.3. MOFs	18
4.4. Carbones nanoporosos	19
5. Adsorción de hidrógeno en materiales nanoporosos	20
5.1. Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción	20
6. Nuevas geometrías de los poros	21
6.1. Poros con geometría de toro	21
6.1.1. Barril	22
6.2. ¿Por qué esta geometría o forma de poro?	23
6.3. ¿Cómo hemos generado las coordenadas de los átomos de la superficie de los poros con forma de toro?	23
7. Comparación del toruseno con otras formas de poros	28
8. Método de Monte Carlo	30
8.1. El origen del método de Monte Carlo.	30
8.2. Definición del método de Monte Carlo:	31
8.3. Ejemplo: Cálculo del número π	32
8.4. Breve comparación del método de Monte Carlo con la dinámica molecular .	33

9. Método de Monte Carlo-Metrópolis aplicado a la colectividad macrocanónica	35
9.1. Colectividad macrocanónica	35
9.2. Ecuación de Shaw	35
9.3. Ecuación de SRK	36
9.4. Cálculo del potencial químico	36
9.4.1. Cálculo del potencial químico según la ecuación de Shaw	37
9.4.2. Cálculo del potencial químico según la ecuación SRK	37
9.5. Algoritmo de Metrópolis aplicado a la colectividad macrocanónica	38
10. Presentación y discusión de los resultados de las simulaciones	40
10.1. Comparación de las capacidades obtenidas mediante las ecuaciones de Shaw y SRK	40
10.2. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros	40
10.3. Capacidad gravimétrica en función de la presión: Isotermas de adsorción.	43
10.4. Potencial e histogramas	44
10.5. Comparación de las geometrías de los poros	48
11. Conclusiones	49
12. Desarrollo futuro de este TFG	50
13. Bibliografía	51

Resumen

Este Trabajo Fin de Grado consistió en realizar y analizar simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en torusenos, una forma de nanoporo de carbono.

Los primeros capítulos de esta memoria están dedicados a describir brevemente las principales propiedades del hidrógeno y su impacto en la sociedad mediante la llamada *economía del hidrógeno*, incluyendo un breve repaso de la actualidad y casos reales, como por ejemplo, el coche de hidrógeno.

Los siguientes capítulos (capítulos 4-7) están centrados en los materiales sólidos porosos que se usan para almacenar el hidrógeno y en cómo lo adsorben y almacenan. La geometría de los poros de los materiales sólidos porosos juega un papel importante y, por lo tanto, hemos estudiado las geometrías más habituales de los poros y las hemos comparado con una nueva geometría de poro, *el toruseno*, que no se había estudiado para almacenamiento de hidrógeno. Hemos detallado por qué hemos estudiado esta nueva geometría.

El capítulo 8 está dedicado a explicar el método de *Monte Carlo-Metrópolis*. Hemos explicado en el capítulo 9 la aplicación de este método a la colectividad macrocanónica y las ecuaciones de estado de *Shaw* y *SRK*.

En el capítulo 10 hemos presentado y analizado los resultados obtenidos en las simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del colectivo macrocanónico del almacenamiento de hidrógeno en los torusenos y en otras formas de poros de carbono. Hemos realizado las simulaciones en ordenadores con el sistema operativo *Linux*. Hemos analizado y comparado las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de las geometrías más estudiadas de los poros con las de los torusenos, en función de la presión, la temperatura y el diámetro o la anchura de los poros. También hemos comparado las capacidades obtenidas mediante las ecuaciones de Shaw y SRK. Finalmente, en el capítulo 11, hemos explicado las conclusiones a las que hemos llegado durante el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado.

Abstract

This Final Degree Project consisted in carrying out and analyzing simulations of Monte Carlo-Metropolis of the hydrogen storage in torusenes, a type of carbon nanopore.

The first chapters of this report are devoted to briefly describe the main properties of hydrogen and its impact in the society through the so-called *hydrogen economy*, including a brief review of current events and real cases, for example, the hydrogen car.

The next chapters (chapters 4-7) are focused on the solid porous materials that are used to store hydrogen and how these materials adsorb and store it. The geometry or shape of the pores of the solid porous materials play an important role and hence, we have studied the most common pore geometries and we have compared them with a new pore geometry, *the torusene*, which had not been studied for hydrogen storage. We have detailed why we have studied this new pore geometry.

The chapter 8 is devoted to explain the *Monte Carlo-Metropolis* method. We have explained in chapter 9 the application of this method to the macrocanonical ensemble and the equations of state of *Shaw* and *SRK*.

In chapter 10 we have presented and analyzed the results obtained in the Monte Carlo-Metropolis simulations of the macrocanonical ensemble of the hydrogen storage in torusenes and in other carbon pore geometries. We have carried out the simulations on *Linux* computers. We have analyzed and compared the hydrogen storage capacities of the most common pore geometries with the capacities of the torusenes, as a function of the pressure, the temperature and the diameter or width of the pores. We have also compared the capacities obtained using the equations of Shaw and SRK. Finally, in chapter 11, we have explained the conclusions that we have reached during the development of this Final Degree Project.

1. Introducción

La obtención de energía es uno de los mayores problemas de nuestra época debido a la gran demanda que impone la sociedad actual y también debido al agotamiento de los recursos naturales. Una solución al problema sería “una economía basada en el hidrógeno” [6].

Estudiando los poros plano-paralelos (*slit pores* en inglés) de grafeno vimos que la geometría jugaba un papel importante. En un artículo sobre los nanotubos[7], muestran que se almacena más hidrógeno en los extremos de estos donde se encuentra una especie de cuenco o *basket* que a lo largo del nanotubo. También sabemos que el potencial *Lennard Jones* variaba en función de la distancia a la que se encontraban las dos láminas del poro plano-paralelo. La mayor profundidad del pozo del potencial del poro se produce a una cierta distancia entre las láminas o anchura del poro. Observamos que el máximo almacenamiento de hidrógeno se producía para esa anchura del poro. Llamamos anchura óptima a dicha anchura.

Con todo esto, llegamos a la conclusión de que una geometría óptima podría consistir en un torus formado por átomos de carbono, el toruseno. En este TFG nos centraremos en los torusenos, pero también compararemos con otro tipo de formas de los poros, como los nanotubos y los poros plano-paralelos.

2. Algunas propiedades del Hidrógeno

En este apartado nos dedicaremos a comentar algunas de las propiedades, más relevantes, del hidrógeno para entender el desarrollo de este trabajo.

2.1. Sorción

La sorción es la retención, agregación o unión de una sustancia por otra, cuando estas permanecen en contacto, mediante procesos físicos o químicos. Las sustancias provienen de fases separadas. Conforme como se produzca la sorción, podemos catalogar en varios tipos, los más comunes son la absorción y la adsorción (que explicaremos a continuación) [10]. Destacar que el fenómeno contrario a la sorción es la desorción.

2.1.1. Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son atrapados o retenidos en una superficie[34] Es decir, la adsorción es el fenómeno de sorción en el cual, por ejemplo, una sustancia A (adsorbato) presente en una fase fluida (líquido o gas) queda adherida a la superficie de una sustancia B en fase sólida (adsorbente). No hay transferencia de masa entre las fases, sino que el adsorbato crea una capa superficial sobre el adsorbente.[25] La adsorción puede producirse tanto como fenómenos físicos como químicos:

- **Fisisorción:** El proceso físico de la fisisorción es aquel por medio del cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. Debido a las distancias atómicas que se encuentran las fuerzas que actúan ligando el ion o la molécula provienen de interacciones dipolares, es decir fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión de London[11].
- **Quimisorción:** El proceso químico de la quimisorción, es un proceso más complejo de adsorción que la fisisorción debido a que cuando ocurre se forma un enlace químico (definido en este caso como un intercambio de electrones). No debemos confundirlo con el ataque superficial. En la quimisorción el reactivo se absorbe en la superficie del catalizador creando un enlace químico. Esto altera la densidad electrónica alrededor de la molécula reactivo y permite que se produzcan reacciones que no se producirían en otras circunstancias

La adsorción es un fenómeno exotérmico que ocurre de forma espontánea hasta que el adsorbente queda saturado. La capacidad de adsorción, al ser un fenómeno superficial, depende en gran medida de la superficie expuesta del adsorbente.

2.1.2. Absorción

La absorción es el fenómeno de sorción en el que átomos, moléculas o iones pasan de una fase fluida (líquido o gas) a otra fase que puede ser fluida o sólida. En la absorción hay transferencia de materia de una fase A (absorbato) a una fase B (absorbente), la sustancia absorbida difunde en el material absorbente y queda disuelta o dispersa en él. La absorción implica que la concentración de absorbato aumenta en la fase absorbente, la cual aumenta de masa y volumen. La absorción suele darse por procesos físicos, como la disolución de absorbato en el absorbente, pero también químicos, cuando el absorbato sufre una reacción química con algún componente del absorbente. Desde un punto de vista termodinámico, el proceso de absorción es endotérmico, pues implica que el absorbente capture y transforme energía al distribuir el absorbato en su propia masa y volumen.

En la absorción la molécula es integrada en el absorbente o asimilada por el material absorbente, mientras que en la adsorción la molécula no forma parte del absorbente, sino que esta adherida a la superficie del absorbente.

2.1.3. Diferencias entre Absorción y Adsorción

Para una mayor distinción de estos procesos enumeraremos unas diferencias clave:

- La adsorción es un fenómeno superficial, mientras que la absorción es un fenómeno de masa y volumen.
- La adsorción es un proceso exotérmico (desprende energía) y por el contrario la absorción es un proceso endotérmico.

- En la adsorción, el adsorbato se acumula en la superficie y en el caso de la absorción, el adsorbato se distribuye con una concentración homogénea en el absorbente.
- En la absorción la molécula es integrada en el absorbente o asimilada por el material absorbente, mientras que en la adsorción la molécula no forma parte del absorbente, sino que está adherida a la superficie del absorbente.

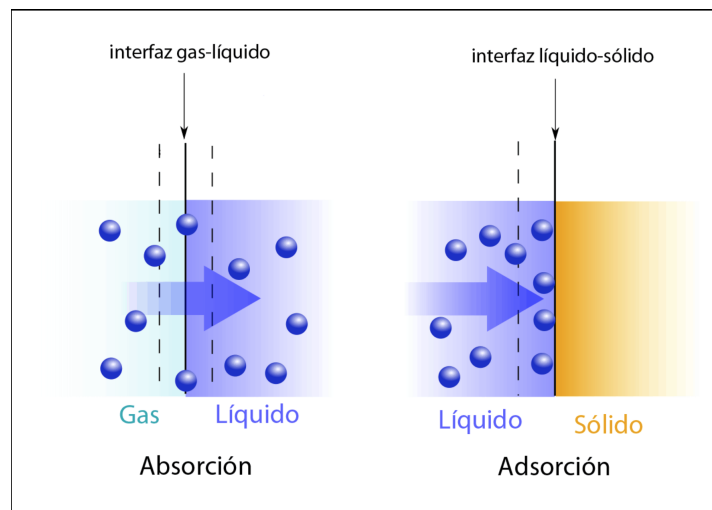


Figura 1: Esquema que representa la absorción y la adsorción.

2.2. Diagrama de Fases

Existen tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso. Cada estado presenta unas características diferentes, como por ejemplo: que los gases se expanden dentro de un recipiente o que los líquidos no se pueden comprimir.

Las diferentes fases que pueden tener los elementos químicos y los materiales se recoge en una gráfica de presión y temperatura denominada diagrama de fases 2.

2.2.1. Fluido supercrítico

Cualquier sustancia se caracteriza por un punto crítico que se obtiene en condiciones específicas de presión y temperatura. Denominados presión crítica y temperatura crítica. Cuando un compuesto se somete a una presión y una temperatura superior a su punto crítico, se dice que el fluido es "supercrítico". Denotar que para que se encuentre en este estado, tanto la temperatura como la presión deben sobrepasar, a la vez, los valores del punto crítico.

Un fluido supercrítico tiene propiedades de gas y de líquido: Se expande en un recipiente como un gas, pero es denso como un líquido. Esta mayor densidad es muy útil,

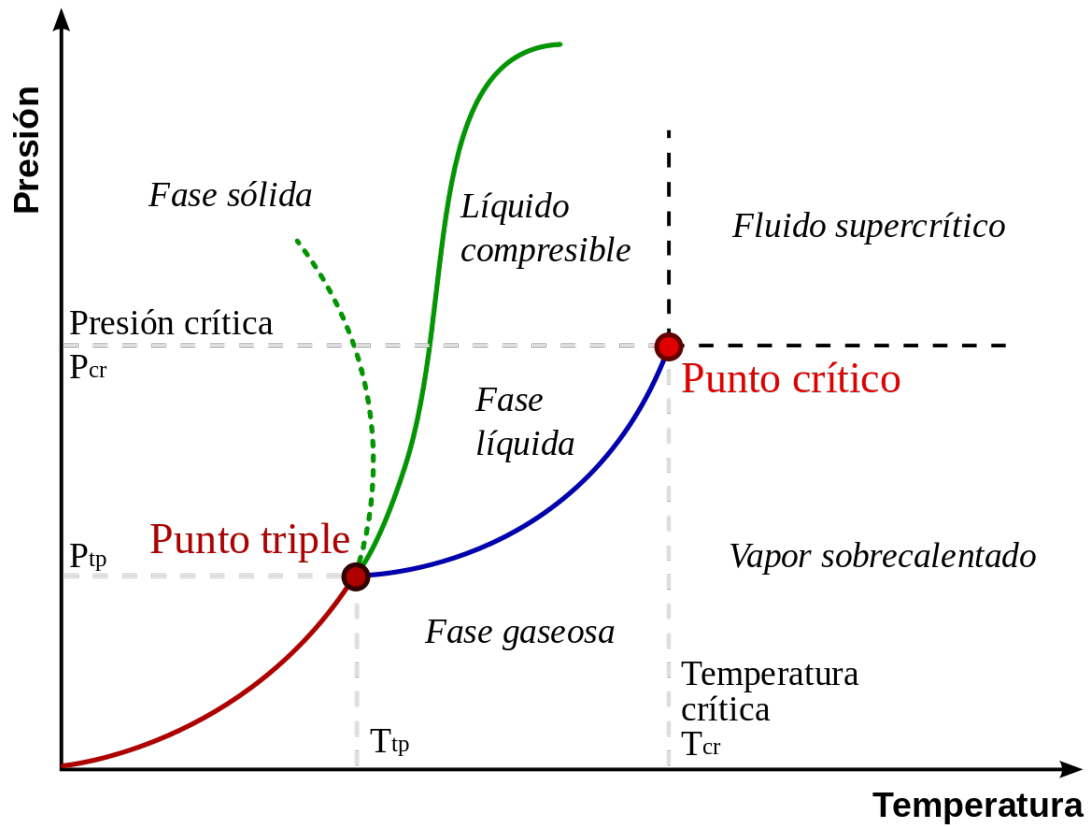


Figura 2: Diagrama de fases general. La línea verde a puntos corresponde con el H_2O que tiene esa peculiaridad.

porque permite almacenar mucha más materia en estado de fluido supercrítico que en estado gaseoso, en el mismo volumen. Otra característica importante es que un fluido supercrítico no tiene tensión superficial y por tanto, no distorsiona las superficies sólidas con las que entra en contacto. También se caracteriza por la ausencia total de viscosidad.

En nuestro caso en particular, el hidrógeno, tiene unos valores de temperatura crítica de 33 K y presión crítica 5 bares, que caracterizan al punto crítico. El rango en el que trabajamos en las simulaciones es el que se representa en el siguiente diagrama de fases 3. Vemos dos rectas verticales de azul, para las dos temperaturas (80,15K y 298,15K) y en el rango de presiones de 0,1 a 25MPa

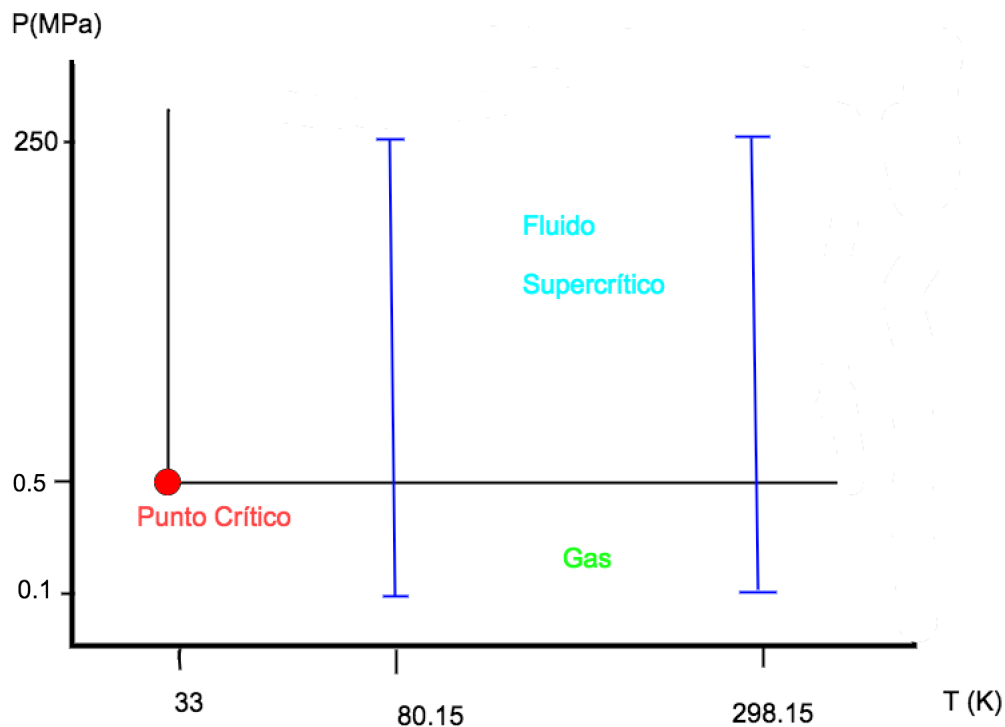


Figura 3: Diagrama de fases del hidrógeno. Representando de azul los rangos de trabajo.

Como podemos observar, no en todo el rango trabajamos con el hidrógeno como fluido supercrítico. Aunque las dos temperaturas de trabajo ($80,15K$ y $298,15K$) están por encima del valor de la temperatura crítica hay un rango de presiones que no lo están. Para presiones inferiores a $5MPa$ el hidrógeno se comportará como un gas.

Usamos estas dos temperaturas, ya que, una representa a la temperatura ambiente en la que solemos trabajar en el laboratorio (temperatura en la Tierra) y otra más baja para estudiar los diferentes comportamientos, también es para asemejar la temperatura en el espacio u otros planetas, como por ejemplo, Marte. El rango de presiones que usamos es debido, el valor más bajo a simular la despresurización y el más alto a que aguantarían los bidones donde se almacenan.

La ventaja de trabajar con un fluido supercrítico es que tiene la densidad de un líquido, por tanto se puede almacenar más que si fuera gas, a las P y T en las que trabajamos. No se trabaja directamente con la fase líquida porque requeriría estar a una T muy baja. Y en la fase de fluido supercrítico podemos trabajar a temperatura ambiente.

3. La economía del hidrógeno

Debido a los diversos problemas medioambientales a los que la humanidad se enfrenta en la actualidad se ideó una idea con el hidrógeno como pilar central. Se usaría el hidrógeno tanto para generar electricidad con la fusión nuclear (todavía en desarrollo) como para el transporte con la pila de hidrógeno.

La economía basada en el hidrógeno tiene cuatro partes: producción distribución almacenamiento y uso. Las resumiremos brevemente a continuación. Y terminaremos mostrando la actualidad del hidrógeno, centrándonos en la parte del transporte y más específicamente en los coches.

3.0.1. Producción

En 2008 las cifras publicadas por *Hydrogen Analysis Resource Center* sobre la producción de hidrógeno a nivel mundial llegó a los 13 billones de pies cúbicos estándar (Standard Cubic Feet, SCF). Esto equivale aproximadamente a 30 millones de toneladas de hidrógeno ($415,6SCF = 1kg$). Si suponemos que un coche, de hidrógeno, tiene un depósito de unos 4 kg, con ello puede recorrer una distancia de 400 km. Si un coche de media hace unos 20.000 km al año consumirá unos 200 kg de hidrógeno al año. Entonces podrían circular 150 millones de coches. Esto sería si toda la producción de hidrógeno se destinara como combustible para coches, como no es así podremos estimar que tendríamos hidrógeno para que circularan unos 70 millones de coches, lo que supondría entre un 5 % y un 10 % de los coches que hay en circulación a nivel mundial.

Las principales empresas que se encargan de producir dicho hidrógeno son: Air Products, Air Liquide, Praxair, Linde o Shell entre otras. El hidrógeno se puede producir a partir de diversas materias primas utilizando una variedad de tecnologías de procesamiento. Los compuestos que contienen hidrógeno, como los combustibles fósiles, la biomasa o incluso el agua pueden ser una fuente de hidrógeno. Los procesos termoquímicos se utilizan para producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles como el gas natural y el carbón o de fuentes renovables como la biomasa. La electricidad generada a partir de la luz solar, el viento y las fuentes nucleares se puede usar para producir electrolíticamente hidrógeno a partir del agua. La luz solar por sí sola también se puede usar para producir hidrógeno directamente del agua mediante procesos fotoelectroquímicos, termoquímicos y fotobiológicos avanzados.

Los métodos más convencionales para la producción de hidrógeno son:

- **Reformado de gas natural en hidrógeno atmosférico:** Para este método se necesita disponer de gas natural, que como es bien sabido, es una fuente no renovable. A parte de eso esta tecnología es muy económica y es la que se utiliza para la producción de hidrógeno a nivel industrial actualmente.

EL metano (CH_4) que es de lo que se compone mayoritariamente el gas natural, tiene una relación de cuatro a uno entre el hidrógeno y el carbono, de ahí que se utilice. Pero el gas natural también se compone de azufre y otras impurezas, lo que

hace necesario un filtrado antes de obtener el hidrógeno. Aunque en el proceso se obtengan gases como el CO_2 , esta tecnología tiene un impacto muy bajo sobre el medio ambiente.

- **Electrolisis del agua:** Consiste en utilizar la corriente eléctrica (continua) para separar el hidrógeno y el oxígeno del agua (H_2O). Sumergimos dos electrodos, ánodo (positivo) y cátodo (negativo) en la disolución de agua (molécula polar). Hacemos circular una corriente, dando lugar a que los cationes se desplacen hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. El proceso químico resultante genera la separación de las componentes de la molécula de agua. Para este proceso se necesita una gran cantidad de energía, en comparación con el método anterior, pero tecnológicamente es más sencillo de realizar. Por tanto este proceso se utiliza para aplicaciones en las que no se usa gran cantidad de hidrógeno. La electrólisis del agua es conocida como hidrólisis.

3.0.2. Almacenamiento

La principal ventaja que tiene el hidrógeno frente a la electricidad es sin duda el almacenamiento.

La producción de electricidad varía según el consumo que se necesite en es preciso momento, ya que su almacenamiento genera muchas pérdidas y es muy costoso. Esto conlleva a que se tengan que realizar unos cálculos de cuando hay que generar dicha electricidad y a veces no concuerdan con la realidad. Otro problema es cuando usamos fuentes renovables, como la solar o la eólica que dependen del clima para producir energía y no se ajustan a los horarios de más demanda.

En el caso del hidrógeno almacenarlo es relativamente sencillo y no tiene pérdidas, como las baterías. En aplicaciones estáticas se puede almacenar en bidones, tan grandes como queramos. Esto lleva a que se puede producir el hidrógeno sin tener que consumirlo en el momento y así poder generar reservas para el futuro. Si deseamos usar el hidrógeno para aplicaciones móviles (*on board*, en inglés), nos encontramos con el problema de la autonomía ya que el bidón donde se almacena ya no puede ser todo lo grande que queramos.

Hay tres tipos de almacenamiento: sólido líquido y gaseoso.

Dentro del almacenamiento de tipo sólido hay tres tipos a su vez:

- Fisisorción
- Quimisorción
- Reacciones químicas

Como podemos ver los dos primeros fisisorción y quimisorción ya han sido explicados en la subsección de la Adsorción 2.1.1. El tercer tipo de almacenamiento se realiza mediante

reacciones químicas de hidruros metálicos. Estos suelen ser níquel, cromo, hierro, magnesio, entre otros, que al mezclarse con el hidrógeno forman los hidruros metálicos.

EL almacenamiento de tipo solido no significa que el hidrógeno este en estado solido sino que el material donde se almacena esta en estado sólido.

3.0.3. Distribución

Para la distribución del hidrógeno, más concretamente en el repostaje del coche de hidrógeno, se utilizan lo que se denomina hidrogeneras. A continuación veremos mapas 4 y 5 de como están distribuidas estas hidrogeneras a nivel mundial.



Figura 4: Mapamundi con las hidrogeneras, en enero de 2019. Fuente H2stations.org

Como podemos observar en el mapa 4, las zonas con más hidrogeneras son las costas de EE.UU., el norte de Europa y Japón. Más específicamente Japón es el país con más hidrogeneras, un total de 96. En EE.UU., California es el estado en el que más coches de pila de hidrógeno podemos encontrar.

En Europa 5 el país que más apuesta por el hidrógeno es Alemania, ya que la mayoría de las hidrogeneras de Europa están en su territorio. También hay una clara diferencia entre el norte (donde hay muchas más hidrogeneras) y el sur. En España apenas hay.

3.0.4. Uso: Celda de hidrógeno

Uno de los principales usos del hidrógeno recae en la automoción. Hay dos tipos de motores que utilizan el hidrógeno como combustible y son los motores de hidrógeno de combustión interna y los motores eléctricos con celda o pila de hidrógeno. El motor de combustión interna usa el hidrógeno como combustible de la misma manera que se usan la gasolina o el diésel y este proceso, aunque casi no emite dióxido de carbono, no es de cero emisiones ya que emite algunos óxidos de nitrógeno Explicaremos en más detalle el motor eléctrico de celda de hidrógeno.

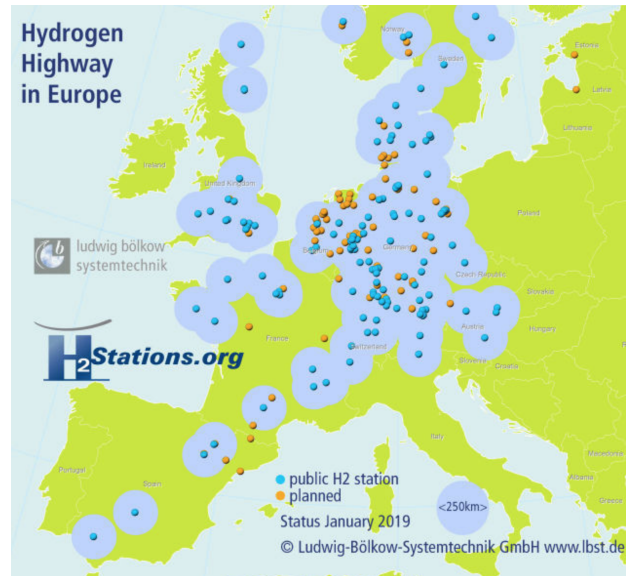


Figura 5: Mapa de Europa con las hidrogeneras, en enero de 2019. Fuente H2stations.org

- **Motores eléctricos con celda o pila de hidrógeno** EL motor eléctrico recibe la energía de la electricidad generada por la pila de hidrógeno. La celda o pila de hidrógeno 6 (*fuel cell*, en ingles) es un dispositivo electroquímico, en el que la reacción es generada por un continuo flujo de combustible y oxidante. La pila consta de un ánodo, por donde entran las moléculas de hidrógeno, que suele ser de platino y produce la siguiente reacción:



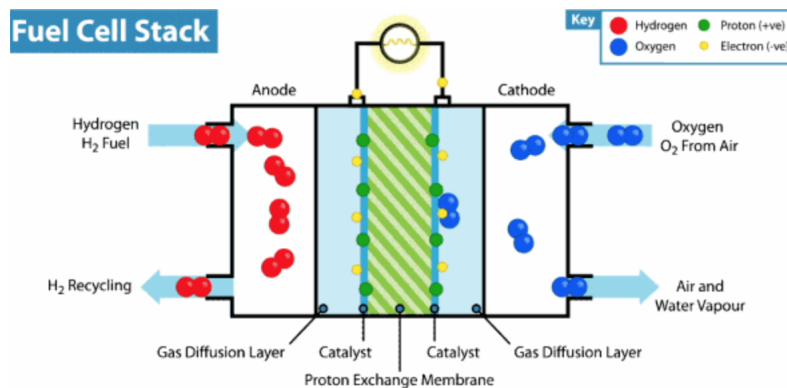
Los electrones resultantes van hacia el cátodo, a través de un circuito externo. Es aquí donde se genera la corriente eléctrica que alimenta el motor. Los iones de hidrógeno pasan al cátodo a través de una membrana de intercambio protónico. Cuando llegan los e^- e iones H^+ al cátodo estos se unen con las moléculas de oxígeno del aire siguiendo el siguiente proceso químico:



Como podemos ver en esta última ecuación 2 los productos resultantes son agua, electricidad y calor.

Mostramos el esquema que hemos explicado anteriormente en esta imagen 6.

También destacar que no debemos confundirlo con una batería La batería tiene incluida en su interior todo el combustible y deja de producir electricidad cuando



Principio de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno. Fuente: geek.com

Figura 6: Esquema del funcionamiento de una celda o pila de hidrógeno.

se termina el combustible, mientras que en una pila el hidrógeno necesario se va inyectando desde un depósito exterior.

3.0.5. El coche de hidrógeno ya es una realidad

En España el 29 de mayo de 2020, se aprobaba una ley sobre el cambio climático en el congreso de los diputados que recoge entre otras cosas:

En desarrollo de la estrategia de descarbonización a 2050, se adoptarán las medidas necesarias, de acuerdo con la normativa de la Unión Europea, para que los turismos y vehículos, comerciales ligeros nuevos, excluidos los matriculados como vehículos histórico, no destinados a usos comerciales, reduzcan paulatinamente sus emisiones, de modo que no más tarde del año 2040 sean vehículos con emisiones de 0gCO₂/Km. A tal efecto, previa consulta con el sector, se pondrán en marcha medidas que faciliten la penetración de estos vehículos, que incluían medidas de apoyo a la I+D+i.

Y esto que quiere decir. Quiere decir que a partir de 2040 sólo se podrán matricular (salvo alguna excepción) vehículos con emisiones de 0 g CO₂/km. Los únicos que cumplen esta condición son los eléctricos y los de pila de combustible de hidrógeno. Y como consecuencia los vehículos de gasolina, diésel, híbridos y gas natural se irán retirando de la circulación gradualmente.

Muchos otros países del planeta también están tomando medidas al respecto. Muchos apuestan por el coche eléctrico y las baterías de litio (como por ejemplo Tesla), pero hay países como Alemania y Japón donde el hidrógeno ya es una opción viable. Ya que junto con California son los países con más hidrogeneras hay en el planeta. Y como podíamos esperar las principales compañías que han apostado por el hidrógeno son sobre todo asiáticas y alemanas. A continuación, mostraremos unos modelos y sus principales características.

★ Hyundai Nexo [14]

- Autonomía: 666Km
- Precio: 72.000 €
- Potencia: 184 CV
- Tiempo de recarga: 5 minutos
- Deposito de combustible: 157 L

★ Kia Sorento[16]

- Autonomía: 800km (aproximado)
- No esta disponible hasta 2021

★ Toyota Mirai [35] 7

- Autonomía: 500km
- Precio: 80.300 €
- Potencia: 154CV
- Tiempo de recarga: de 3 a 5 minutos
- Deposito de combustible: 122 L



Figura 7: Toyota Mirai.

★ Honda Clarity Fuel Cell

- Precio: 60.000 \$
- Solo disponible en California en 2020

★ BMW Serie 5[3] 8

- Autonomía: 500 km
- Potencia: 245 CV
- Tiempo de recarga: 5 minutos



Figura 8: BMW.

★ Audi H-Tron Quattro [2] 9

- Autonomía: 700 km
- Tiempo de recarga: 4 minutos
- Deposito de combustible: 500 litros



Figura 9: Audi H-Tron Quattro.

Las características de algunos coches son orientativos. Los precios pueden variar según el mercado. Y podemos ver que la autonomía está en el rango de 500 a 700 km y el tiempo de recarga medio es de unos 5 minutos.

4. Materiales Sólidos Porosos

4.1. Clasificación de la IUPAC de los materiales sólidos porosos

Hay tres tipos en función de la anchura de los poros [29]:

- Microporosos: con anchura inferior a $2nm$
- Mesoporosos: con una anchura entre 2 y $50nm$
- Macroporosos: con una anchura mayor a $50nm$

Hay varias familias o grupos de materiales sólidos porosos que se estudian en el almacenamiento de gases. Las tres principales son:

- Polímeros orgánicos
- MOFs
- Carbones nanoporosos

Existen muchos tipos de materiales sólidos nanoporosos[19]. Mencionaremos los materiales que más se utilizan en el almacenamiento de hidrógeno y de otros gases [6].

4.2. Polímeros orgánicos

Los polímeros son sustancias compuestas por macromoléculas. Por lo común, estas moléculas grandes son orgánicas y son las que vamos explicar más en detalle, debido a su gran variedad de propiedades y debido a que las podemos encontrar de forma natural. Entre los polímeros más comunes que se encuentran en la naturaleza están el ámbar, la lana, la seda y el cáñamo.

Otro tipo de polímeros son los polímeros de microporosidad intrínseca, PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity). Son una clase única de material microporoso desarrollado por las investigaciones de Neil McKeown y Peter Budd [9]. Los PIMs contienen una red continua de vacíos intermoleculares interconectados de menos de 2 nm de ancho (microporosos según la clasificación vista anteriormente de la IUPAC). Los PIMs generan porosidad a partir de sus cadenas macromoleculares rígidas y retorcidas que no se empaquetan eficientemente en estado sólido.

Debido a la presencia de microporosidad intrínseca, estos polímeros tienen un volumen libre alto, un área superficial interna alta y una alta afinidad por los gases. Una propiedad novedosa de los PIMs es que no poseen una estructura de red y que a menudo son libremente solubles en solventes orgánicos. Además, debido a la afinidad de los PIMs por los gases pequeños y la capacidad de formar películas independientes, se están investigando activamente como material de membrana y adsorbentes para procesos de separación industrial como la separación de gases y la captura de dióxido de carbono.

4.3. MOFs

Los MOFs (Metal-Organic Framework) son compuestos que consisten en iones metálicos o grupos coordinados a ligandos orgánicos para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones. Son una subclase de polímeros de coordinación, con la particularidad de que a menudo son porosos. Los ligandos orgánicos incluidos se denominan a veces “puntales”, siendo un ejemplo el ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC). Otro ejemplo es el que podemos ver en la figura 10, el MOF-5.

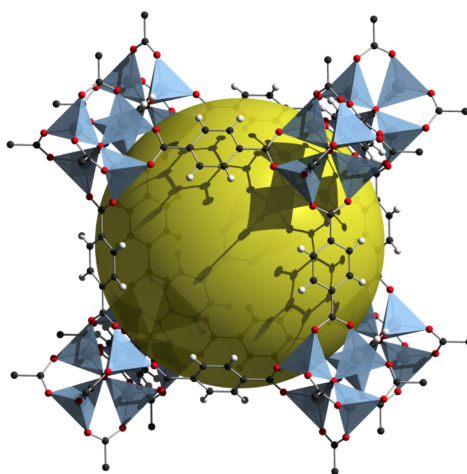


Figura 10: MOF-5. Primer MOF estable sintetizado.

4.4. Carbones nanoporosos

Carbón activado o carbón activo es un término genérico que describe una familia de adsorbentes carbonáceos altamente cristalinos y con una porosidad interna altamente desarrollada. Existe una amplia variedad de productos de carbón activado que muestran diferentes características, dependiendo del material de partida y la técnica de activación usada en su producción. Como vemos en la figura 11.



Figura 11: Muestras de carbono activado: Polvo o grano (izquierda) y monolito (derecha).

Como materiales a partir de los cuales se hacen carbones activados, tenemos entre otros : madera, huesos de aceitunas y de otras frutas, huesos de animales (porque son porosos de por sí), neumáticos, brea y carburos metálicos.

5. Adsorción de hidrógeno en materiales nanoporosos

5.1. Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción

Las fases de hidrógeno dentro de un poro plano-paralelo están representadas en Fig 12. La fase adsorbida es la suma de las regiones azules y púrpuras y la fase comprimida es la región del rojo en Fig 12. La fase comprimida está compuesta por moléculas que no interactúan con las superficies de los poros. Estas moléculas interactúan solamente con otras moléculas. [1, 13, 5].

La fase adsorbida se compone por la fisisorción de moléculas en la superficie de los poros. Esta fase se encuentra en la superficie de los poros (ver las regiones azules y púrpuras en Fig 12). Las moléculas de la masa púrpura son fisisorbidas en la superficie de los poros y forman parte de la fase adsorbida, pero estas moléculas están normalmente presentes en la fase de gas comprimido o a granel en el mismo volumen ocupado por la fase adsorbida. Las moléculas de la masa azul Fig 12 también son fisisorbidas, pero no están presentes en la fase de gas comprimido o libre y por lo tanto, se llaman las moléculas de la masa sobrante. En Fig 12 las regiones azules y púrpuras han sido representadas por separado para explicar sus orígenes físicos diferentes, pero las moléculas de estas regiones se mezclan en la fase adsorbida.

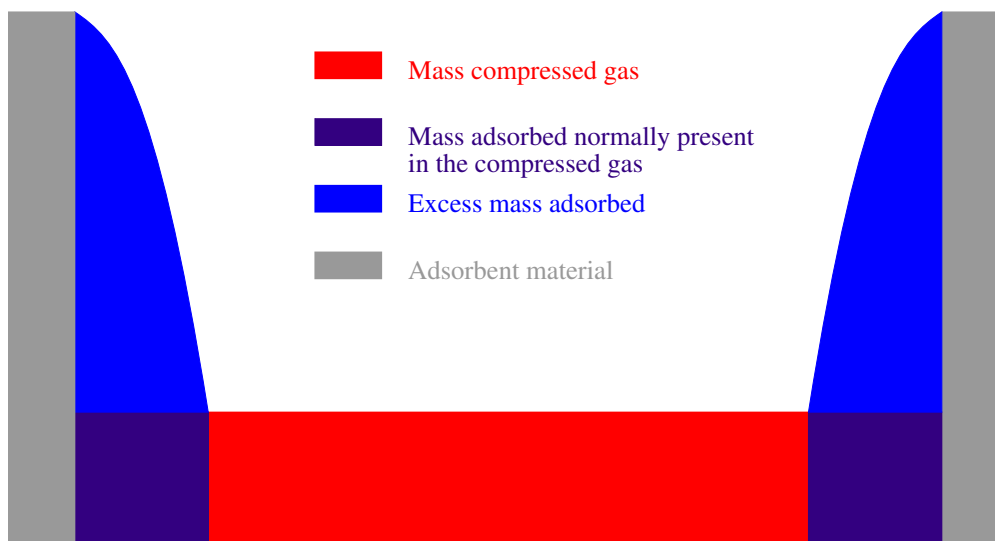


Figura 12: Ilustración de las fases del hidrógeno dentro del poro. El área de las regiones no es proporcional a las masas

6. Nuevas geometrías de los poros

Llamamos nuevas geometrías a geometrías de poros que no se han estudiado, hasta el momento, para el almacenamiento de hidrógeno. Las geometrías más estudiadas son los poros plano-parallel, los nanotubos y los fullerenos. Nosotros vamos a estudiar otra familia de geometrías de poros, los denominados torusenos.

6.1. Poros con geometría de toro

En geometría, un toro, torus o toroide es una superficie de revolución generada por una circunferencia que gira alrededor de una recta exterior coplanaria (en su plano y que no la corta) o, llanamente, la curva tridimensional que resulta de hacer girar una circunferencia alrededor de un eje que no la corta (Ver la figura 13). La palabra «toro» proviene del latín torus, que significa «protuberancia», «elevación curva» y que ya en latín adquiere sentidos técnicos para designar objetos con esta forma geométrica específica. Muchos objetos cotidianos tienen forma de toro: un dónut, una rosquilla, la cámara de un neumático, etc.

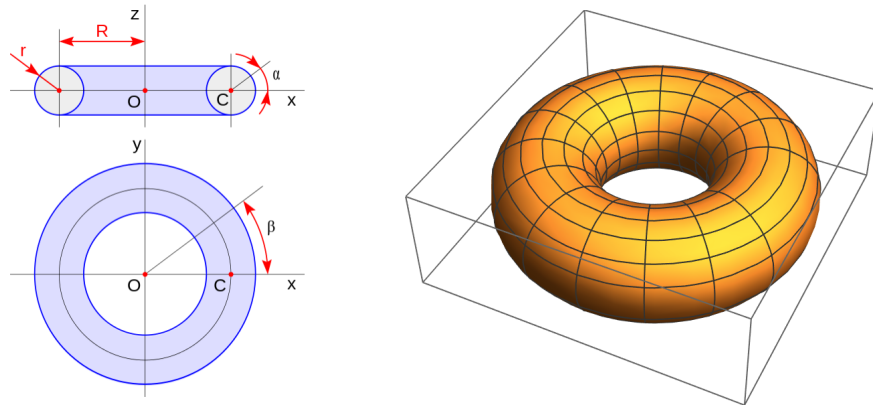


Figura 13: Figura de un toro en perfil y en planta (izquierda) y toro representado con el programa *Matemática* (derecha).

Las coordenadas de los puntos de la superficie de un toro cumplen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}x &= \cos \beta (R + r \cos \alpha) \\y &= \sin \beta (R + r \cos \alpha) \\z &= r \sin \alpha .\end{aligned}\tag{3}$$

Un toro basado en el grafeno consiste en un toro en cuya superficie hay una red hexagonal de átomos de carbono similar a la red hexagonal del grafeno. Las estructuras

de carbono con forma de toro y basadas en el grafeno han recibido varios nombres en la literatura científica: grafitoides toroidales (toroidal graphitoides), torusenos (torusenes) y polihexágonos toroidales (toroidal polyhexes). En este TFG hemos usado el nombre toruseno.

Los torusenos de carbono se han estudiado desde el punto de vista teórico [18, 17, 12, 24, 21]. Según algunos investigadores, la detección experimental de estos materiales se produjo o pudo producirse en 1997 entre los productos de la irradiación con láser de grafito [23], de la misma manera que se detectaron los nanotubos de carbono en 1991 [15].

6.1.1. Barril

Para conseguir el “barril”, una especie de toro, hemos llegado a las siguientes ecuaciones, simplemente cambiando en la coordenada z el radio del círculo interior r por el radio del toro, R . En la figura 14 hemos dibujado un barril con una relación $R : r = 5 : 1$. La idea es juntar las paredes del toro y alargarlo.

$$\begin{aligned}x &= \cos \beta (R + r \cos \alpha) \\y &= \sin \beta (R + r \cos \alpha) \\z &= R \sin \alpha .\end{aligned}\tag{4}$$

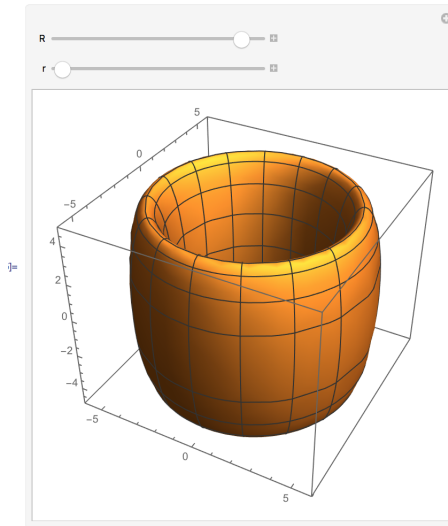


Figura 14: Barril representado con *Matemática*, para $R=5$ y $r=1$

6.2. ¿Por qué esta geometría o forma de poro?

Los argumentos o razones físicas para estudiar los poros con forma de toruseno son los siguientes. Uno de los factores a tener en cuenta en la mejora del desarrollo de almacenamiento de hidrógeno es la superficie del material nanoporoso (en nuestro caso estudiaremos carbono activado) que interacciona con las moléculas. El objetivo es aumentar la superficie que interacciona con las moléculas. Para conseguir este objetivo encontrar una geometría óptima es importante. La geometría es óptima cuando el potencial en el interior del material nanoporoso, hecho de átomos de carbono, es profundo y ancho.

Un objetivo concreto es conseguir un potencial de 0.3 eV/molécula. Según un modelo aproximado del equilibrio entre las dos fases del hidrógeno almacenado en poros [22], la energía de interacción tiene que estar entre 0.3 y 0.4 eV/molécula para obtener un almacenamiento reversible a temperatura ambiente y presiones moderadas.

Diversos grupos de investigación han investigado poros con geometría plano-paralela[30], cilíndrica (nanotubos)[30], esférica (fullerenos)[8, 33] y con otro tipo de geometrías[20].

Teniendo en cuenta que el objetivo concreto es 0.3 eV/molécula y que la interacción de una molécula con una lámina de grafeno es aproximadamente 0.1 eV/molécula, estimamos que una geometría de tipo toroide podría equivaler cualitativamente a la interacción de varias láminas de grafeno a la vez por molécula. Hasta donde nosotros conocemos no se ha investigado el almacenamiento de hidrógeno en toroides, y en particular en toros. La diferencia con respecto a los poros cilíndricos (nanotubos) es que los poros con forma de toro tienen más paredes curvadas.

Estudiaremos el toruseno, que es un toroide generado al girar una circunferencia con respecto a un eje dado y formado por átomos de carbono ordenados siguiendo un patrón hexagonal similar al del grafeno.

6.3. ¿Cómo hemos generado las coordenadas de los átomos de la superficie de los poros con forma de toro?

En este apartado explicamos dos formas de conseguir una estructura de átomos con forma de *panal de miel* (hexagonal) sobre la superficie curvada de un toro. Las coordenadas de un átomo situado en la superficie de un toro vienen dadas por las ecuaciones 3. Esas ecuaciones dependen de los ángulos α y β . Las dos formas de generar las coordenadas de los átomos de los torusenos son dos formas diferentes de dar valores a esos ángulos, de manera que la estructura de los átomos tenga forma de *panal de miel*.

Hemos generado la estructura de panal de miel de manera que si cortáramos el toruseno por una sección transversal, la terminación del toruseno tendría una estructura

de "zigzag", según la terminología de los nanotubos de carbono (Ver la figura 15). Esto significa que la estructura hexagonal vista desde el centro del toruseno tiene una terminación de "armchair", según la terminología de los nanotubos de carbono (Ver la figura 15).

La primera forma de generar los torusenos mantiene constante la distancia carbono-carbono entre primeros vecinos, d_{CC} , dentro de todas y cada una de las circunferencias en la superficie del toro. Todas las circunferencias tienen el mismo valor de d_{CC} . Hemos usado un valor de 1.42 Å para d_{CC} . Esas circunferencias tienen un radio entre $R - r$ y $R + r$, siendo R el radio del toro y r el radio del tubo (Ver figura 13).

Esta condición o restricción de mantener constante d_{CC} en todas las circunferencias, produce que no toda la superficie tenga patrones hexagonales, que la distancia entre primeros vecinos de *diferentes circunferencias* tampoco sea constante y que en algunas zonas de un toruseno pueda alcanzar valores muy diferentes de 1.42 Å. No obstante, una ventaja de esta primera forma es que se puede estudiar torusenos con valores continuos del radio interior del tubo, r .

La restricción de mantener constante d_{CC} en todas las circunferencias de la superficie del toro implica que los ángulos α y β tienen que cumplir ciertas ecuaciones, que vamos a explicar a continuación.

El número de circunferencias sobre la superficie del toruseno, con radio entre $R - r$ y $R + r$, es igual a la longitud de la circunferencia del tubo, $2\pi r$, dividida por la distancia mínima entre dos circunferencias en una terminación "zigzag" de un nanotubo, $\sqrt{3}d_{CC}/2$:

$$n_\alpha = \text{nearest integer}\left(\frac{4\pi r}{\sqrt{3}d_{CC}}\right) \quad (5)$$

$$\Delta\alpha = \frac{2\pi}{n_\alpha} \quad (6)$$

$$\alpha_i = i\Delta\alpha \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots, n_\alpha - 1 . \quad (7)$$

El ángulo α_i define el radio de la i -ésima circunferencia en la superficie del toro, R_i :

$$R_i = R + r \cos \alpha_i \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots, n_\alpha - 1 . \quad (8)$$

El número de ángulos beta dentro de la i -ésima circunferencia es $2n_{\beta_i}$. Si i es par, entonces n_{β_i} es igual a la longitud de la i -ésima circunferencia, $2\pi R_i$, dividida por la

distancia entre dos enlaces $C - C$ consecutivos en una terminación "armchair" de un nanotubo, $3d_{CC}$. Si i es impar, entonces n_{β_i} es $2\pi R_{i-1}/3d_{CC}$:

$$n_{\beta_i} = \begin{cases} \text{nearest integer}(\frac{2\pi R_i}{3d_{CC}}) & \text{si } i \text{ es par} \\ \text{nearest integer}(\frac{2\pi R_{i-1}}{3d_{CC}}) & \text{si } i \text{ es impar} . \end{cases} \quad (9)$$

Los ángulos β_j , con $j=0, 1, \dots, n_{\beta_i} - 1$, correspondientes a la i -ésima circunferencia se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta\beta_i = \frac{2\pi}{n_{\beta_i}} \quad (10)$$

$$\beta_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } i \text{ es par} \\ \frac{\Delta\beta_i}{i} & \text{si } i \text{ impar} \end{cases} \quad (11)$$

$$\beta_j = \begin{cases} \beta_0 + \frac{j}{2}\Delta\beta_i & \text{con } j \text{ par} \\ \beta_0 + \frac{(j-1)}{2}\Delta\beta_i + \frac{\Delta\beta_i}{3} & \text{con } j \text{ impar} . \end{cases} \quad (12)$$

Estos ángulos se incluyen en las mencionadas ecuaciones 3:

$$\begin{aligned} x &= \cos \beta_j (R + r \cos \alpha_i) \\ y &= \sin \beta_j (R + r \cos \alpha_i) \\ z &= r \sin \alpha_i . \end{aligned} \quad (13)$$

La segunda forma de construir los torusenos sí conserva el *patrón de panal de miel* en toda la superficie, pero las distancias d_{CC} no se mantienen ni en cada circunferencia ni en todo el toruseno. En esta segunda forma de construir los torusenos hemos permitido que la distancia d_{CC} cambie entre $\pm 20\%$ de $1,42 \text{ \AA}$. Una desventaja de esta forma es que solo admite valores discretos del radio interior del tubo r y no un continuo de valores. Explicaremos a continuación la segunda forma de generar las coordenadas del toruseno.

Definimos las cantidades $\Delta\alpha$ y $\Delta\beta$:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= \frac{2\pi}{n_\alpha} \\ \Delta\beta &= \frac{8\pi}{3n_\beta} , \end{aligned} \quad (14)$$

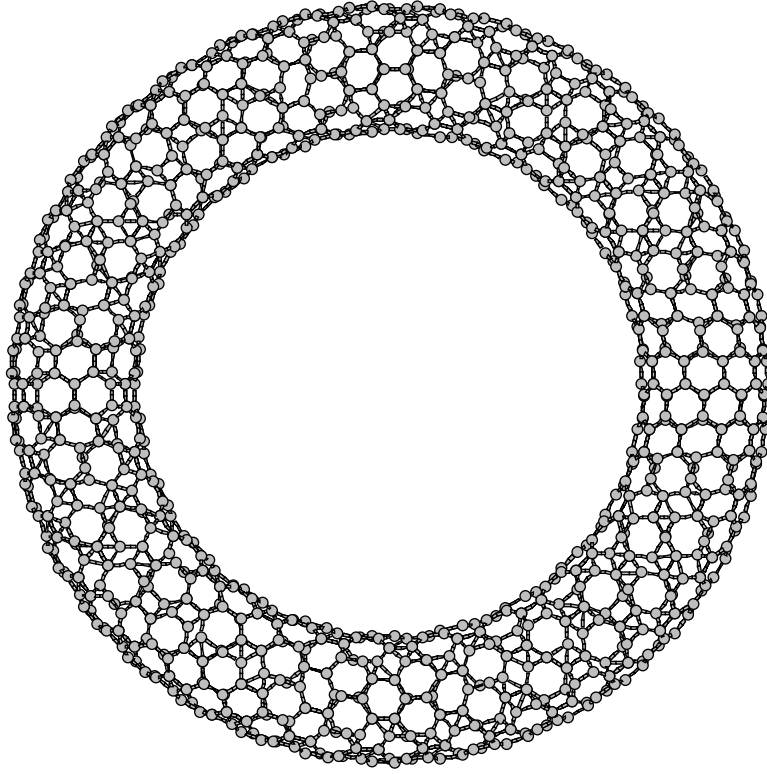


Figura 15: Toruseno de $R = 20 \text{ \AA}$ y $r = 4 \text{ \AA}$

donde n_α es el número de átomos a lo largo de una circunferencia de radio r y n_β es el número de átomos a lo largo de una circunferencia sobre la superficie del toro, es decir, una circunferencia de radio entre $R - r$ y $R + r$. n_β debe ser un múltiplo de cuatro. Los números enteros n_α y n_β se obtienen, respectivamente, de las ecuaciones:

$$\begin{aligned} 2\pi r &= \sqrt{3}d_{cc}n_\alpha \\ 2\pi R &= 3d_{cc}\frac{n_\beta}{4}. \end{aligned} \tag{15}$$

$$\tag{16}$$

En la segunda forma se generan primero los ángulos β_j , con j desde 0 hasta $n_\beta - 1$. Estos ángulos se generan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\beta_j &= b_j \frac{\Delta\beta}{2} \\ b_j &= \frac{(-1)^{j+1} + 1}{4} + \frac{3j}{2} .\end{aligned}\tag{17}$$

$$\tag{18}$$

Para cada valor de β_j , se generan los ángulos $\alpha_{i,j}$, con i desde 0 hasta $n_\alpha-1$:

$$\begin{aligned}\alpha_{i,j} &= a_{i,j} \Delta\alpha \\ a_{i,j} &= i + \frac{\delta_{j,2} + \delta_{j,3}}{2} ,\end{aligned}\tag{19}$$

donde $\delta_{j,k}$ es la delta de Kronecker. Finalmente, estos ángulos se introducen en las ecuaciones 13 para obtener las coordenadas cartesianas de los átomos de carbono del toruseno.

La estructura de panal de miel se construye de manera que el cociente r/R es igual o menor que 0.2 y por tanto, la distancia d_{CC} en el toruseno está entre 0.8 d_{CC} y 1.2 d_{CC} , siendo 1.42 Å el valor de d_{CC} .

Para las simulaciones de Monte Carlo - Metrópolis de torusenos hemos usado la primera forma, cuya ventaja es que nos deja usar un continuo de los valores radio interior del tubo r . Para las simulaciones de torusenos destinadas a ser comparadas con los resultados de las simulaciones de otras formas de poro, hemos usado la segunda forma, porque conserva la forma de panal de miel y las distancias $C-C$ entre primeros vecinos son más uniformes.

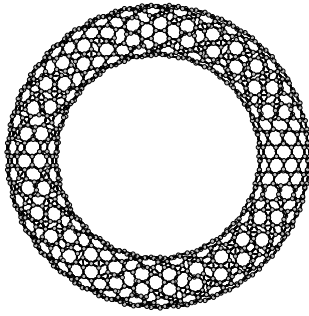
7. Comparación del toruseno con otras formas de poros

En esta sección nos vamos a centrar en comparar poros con diferentes geometrías o formas. Por un lado, el toruseno (figura 16a), que es el que más hemos estudiado, y por otro lado, los poros plano-paralelos (figura 17a) y los nanotubos (figura 18a). Para realizar estas comparaciones hemos utilizado sistemas más realistas o físicamente aceptables, ya que, hemos aumentado el número de iteraciones de las simulaciones (10 millones de iteraciones) y también el tamaño de los poros, obteniendo un volumen mayor para almacenar moléculas.

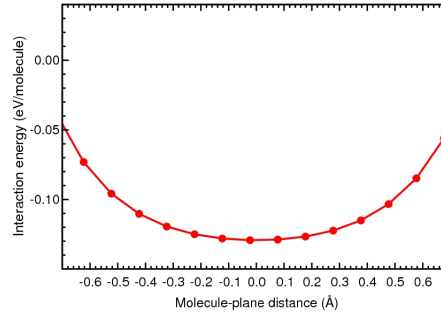
Hemos escogido un toruseno, un nanotubo y un poro plano-paralelo con aproximadamente el mismo diámetro o anchura, $7 \text{ \AA}$, y con un volumen similar de la celda de simulación, para realizar las comparaciones entre las diferentes geometrías en las mismas condiciones. El toruseno tiene un radio R de $240 \text{ \AA}$ y se construyó siguiendo la segunda forma de construir los torusenos, explicada en la subsección 6.3.

También hemos graficado el potencial de interacción (potencial Lennard-Jones) de cada una de las superficies interiores con una molécula de hidrógeno. En el caso de los poros plano-paralelos, se obtiene de la suma de los potenciales de los dos planos y en los torusenos o nanotubos se debe a toda la superficie curva.

A continuación mostramos tres pares de figuras, a la izquierda la estructura de carbono y a la derecha el potencial que genera. En el primer par de figuras 16, referido al toruseno, veremos que el potencial generado es de unos $-0.14 \text{ eV/molécula}$ y genera una curva muy ancha. Para el poro plano-paralelo 17 obtenemos un potencial mucho más estrecho que en el caso anterior del toruseno y que solo llega a los $-0.07 \text{ eV/molécula}$. En el último caso podemos ver cómo el nanotubo 18 genera un potencial de interacción muy parecido al toruseno y esto es debido a que la superficie interna que la genera es muy parecida (ambas son curvas).

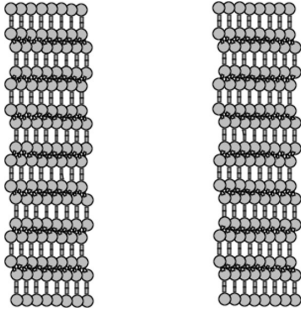


(a) Toruseno

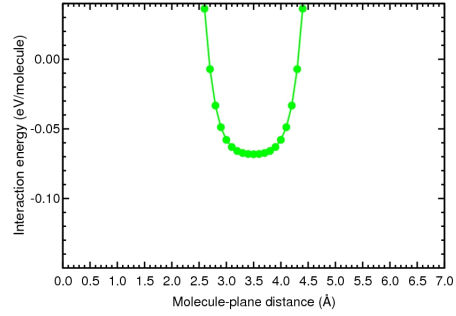


(b) Potencial

Figura 16: Potencial generado por dicha geometría

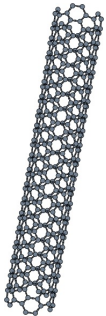


(a) Poros plano-paralelos

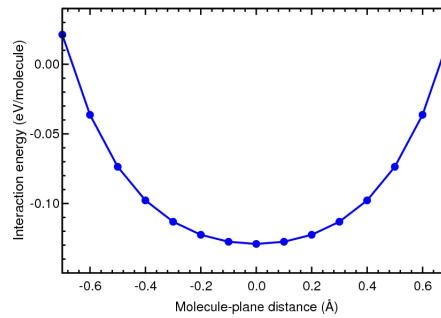


(b) Potencial

Figura 17: Potencial generado por dicha geometría



(a) Nanotubo



(b) Potencial

Figura 18: Potencial generado por dicha geometría

8. Método de Monte Carlo

8.1. El origen del método de Monte Carlo.

En 1945 se probó la primera bomba atómica y se construyó el primer ordenador electrónico. Estos hechos combinados tuvieron un gran impacto en la naturaleza de las interacciones globales, sobre todo entre Rusia y Estados Unidos. En menor escala, estos eventos provocaron un renacimiento de una técnica matemática conocida antiguamente como muestreo estadístico. En su nuevo entorno y debido a su naturaleza, se le renombró como el método de Monte Carlo ¹.

Durante el periodo de guerra muchos físicos e ingenieros trabajaron activamente para construir el primer ordenador electrónico, el ENIAC², en la Universidad de Pensilvania en Filadelfia. John von Neumann, profesor de Matemáticas en el Instituto de estudios avanzados, fue al Laboratorio de investigación de balística en Los Alamos, junto con Nicholas Metropolis y Stam Frankel para proponer lo siguiente: “Nos interesaría preparar un modelo computacional preliminar de una reacción termonuclear para el ordenador ENIAC”. En la primavera de 1946 se celebró en Los Alamos la revisión de los cálculos y resultados del ENIAC. Aunque el modelo era muy simple, las simplificaciones llevadas a cabo extrapolaron resultados óptimos sobre la viabilidad de las armas nucleares.

Entre los asistentes hay que destacar a Stan Ulam. La amplia formación matemática de Stan lo hizo consciente de que las técnicas de muestreo estadístico habían caído en desuso debido a la larguísima duración y el coste tedioso de los cálculos. Pero con el desarrollo del ENIAC, Ulam resucitó esta técnica y la comentó con von Neumann. Así se disparó la chispa que llevó a cabo el método de Monte Carlo.

El espíritu del método se basó en el interés de Stan en los procesos aleatorios. Stan empezó a probar el método con un juego sencillo de cartas llamado el solitario, en el cual haciendo varias pruebas previas y teniendo en cuenta las probabilidades podía obtener un idea del resultado final. Más tarde, Neumann y Ulam aplicaron el método al siguiente problema: Consideramos un núcleo esférico de un material fisionable rodeado de una capa de un material no fisionable. Supongamos una distribución inicial de neutrones en el espacio y de diferentes velocidades, pero ignorando los efectos radiactivos e hidrodinámicos. La idea es seguir ahora el desarrollo de un gran número de cadenas de neutrones individuales como consecuencia de la dispersión, la absorción, la fisión y el escape.

¹Este nombre proviene de un barrio de Mónaco donde se encuentra el casino de Monte Carlo. Stan Ulam, un físico que contribuyó a la invención del método de Monte Carlo, tenía un tío que prestaba dinero a los jugadores del casino. La ruleta del casino se puede considerar como un generador simple de números aleatorios.

²Sus mentores fueron el físico John William Mauchly y el ingeniero John Adam Presper Ecker

8.2. Definición del método de Monte Carlo:

Una definición del método de Monte Carlo es la siguiente:

El método de Monte Carlo[28] es un método estadístico numérico o no determinista usado para aproximar fórmulas matemáticas complejas y que son muy costosas de evaluar con exactitud. También se puede denominar como un proceso estocástico, o lo que es lo mismo, como una secuencia de estados cuya evolución viene determinada por sucesos aleatorios.

Habitualmente se habla en singular del método o algoritmo de Monte Carlo. Hemos de aclarar que no existe un único método de Monte Carlo y que se denomina método de Monte Carlo a un conjunto de métodos o algoritmos que tienen en común las características explicadas en el párrafo anterior.

Cuando nos referimos a un suceso aleatorio o pseudo aleatorio estamos haciendo referencia a un conjunto de resultados que se producen con cierta probabilidad.

A continuación enumeraremos una serie de pasos para generar un método de Monte Carlo:

Primero creamos el modelo matemático que queremos estudiar o analizar. A continuación debemos identificar la variable o variables a las que vamos a asignar un comportamiento aleatorio. Estas variables son las que determinan la evolución del sistema global. En nuestro caso, serán el número de moléculas y las posiciones de las moléculas. Después debemos determinar el intervalo de posibles valores que pueden tomar dichas variables. Entonces se asignaran números aleatorios a las variables, generados dentro de los intervalos de definición de dichas variables.

Una vez obtenidos los valores, realizamos los cálculos deterministas del problema y se trabaja con los resultados de dicho cálculo determinista. Una vez que repitamos N veces el experimento, tendremos N observaciones sobre el comportamiento del sistema. Cuanto mayor sea N , menor será el error cometido en el cálculo de las propiedades del sistema como explicaremos a continuación.

Una de las ventajas del método de Monte Carlo es que a medida que aumenta el número de muestras, N , se va reduciendo el error de los resultados. A diferencia de los métodos numéricos, basados en evaluar N puntos en un espacio de M dimensiones para obtener una resolución aproximada. Esto es que el método de Monte Carlo tiene un error absoluto de la estimación que decrece como $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Otras ventajas que tiene el método de Monte Carlo son las siguientes:

- Obtenemos los resultados más probables Claro está, con una correcta identificación de las variables y el rango en el que deben estar.
- Permite ver más fácilmente las variaciones de los resultados en función de las con-

diciones iniciales. Y por tanto podemos establecer mejores correlaciones entre los datos iniciales y las situaciones finales.

- Nos permite ver fácilmente que variables de entrada tendrán un mayor impacto en los resultados finales debido a que trabaja con variables aleatorias, al contrario que los análisis deterministas. Esto nos permite eliminar el “ruido” que generarían variables que tendrían el mismo efecto para dos valores exactos.

Aunque parezca un algoritmo muy bueno, también tiene algunas desventajas:

- Si no definimos bien los intervalos en los cuales generamos las variables aleatorias, podemos llegar a soluciones erróneas de las ecuaciones, lo que implica una mala evolución del sistema global.
- No debemos confundir los resultados que obtengamos de un proceso de Monte Carlo con el de un cálculo analítico. Tenemos que tener muy en cuenta que los resultados del método Monte Carlo son estimaciones del comportamiento del sistema variando sus condiciones iniciales y no son cálculos exactos.

8.3. Ejemplo: Cálculo del número π

Explicaremos un ejemplo sencillo en el que usamos el método de Monte Carlo para calcular el número π [26].

Primero generamos el entorno con el que vamos a calcular el valor de π . En nuestro caso, hay varias formas, supondremos un cuadrado de lado 2 (el área del cuadrado es $A_{cu} = 4$) y concéntrico un círculo (el área del círculo, $A_{ci} = \pi$).

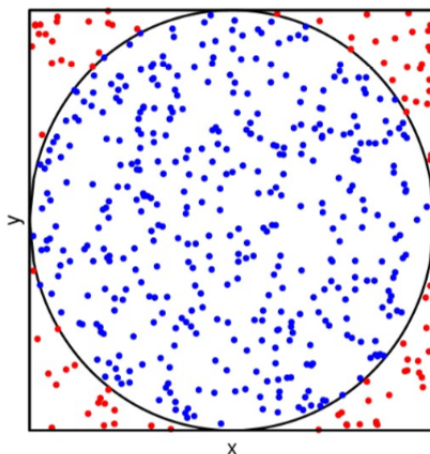


Figura 19: Entorno generado para calcular el valor del número π mediante el método de Monte Carlo.

Ahora aplicamos las características del método de Monte Carlo:

- Generamos n puntos aleatorios en el intervalo de valores de $x \in [-1, 1]$ y $y \in [-1, 1]$. Estos n puntos serán proporcionales al área del cuadrado. Después calculamos los puntos que están dentro del círculo n_i , que serán proporcional al área de este. Hemos usado las definiciones de estas figuras geométricas para determinar si están dentro o fuera.
- Todos los puntos generados aleatoriamente tienen la misma probabilidad.
- Relacionamos los áreas teniendo en cuenta el valor del $A_{cu} = 4$, para obtener π .

$$\frac{A_{ci}}{A_{cu}} = \frac{n_i}{n} \rightarrow A_{ci} = \frac{4n_i}{n} \approx \pi \quad (20)$$

Para el mismo punto de partida o "input" se obtienen valores de π diferentes. Esto es debido a que el método de Monte Carlo es un algoritmo no determinista.

8.4. Breve comparación del método de Monte Carlo con la dinámica molecular

Mientras que en las simulaciones de Monte Carlo las propiedades del sistema se obtienen a partir del promedio de un conjunto de configuraciones energéticamente posibles. En las simulaciones de dinámica molecular las propiedades se generan mediante promedios a través del tiempo de la trayectoria de las diferentes partículas del sistema.

El método de Monte Carlo calcula las configuraciones del equilibrio y sus propiedades. No sirve para calcular las propiedades dinámicas o de transporte, es decir, las propiedades fuera del equilibrio. En el caso del conjunto μVT o macrocanónico, aplicar la dinámica molecular sería mucho más costoso debido a que tenemos que incluir dentro de la resolución de las ecuaciones de Newton la adición y la sustracción de moléculas.

Mientras que en las simulaciones de Monte Carlo las propiedades del sistema se obtienen a partir del promedio de un conjunto de configuraciones energéticamente posibles. En las simulaciones de dinámica molecular las propiedades se generan mediante promedios a través del tiempo de la trayectoria de las diferentes partículas del sistema.

Según la hipótesis ergódica³ un promedio de la colectividad obtenido mediante la simulación de Monte Carlo, equivale a un promedio en tiempo, obtenido mediante la simulación de dinámica molecular. Todo esto en el tiempo suficiente, para dinámica molecular, y en el límite de muestreo adecuado, en el caso de Monte Carlo.

³En física y termodinámica, la hipótesis de ergodicidad establece que, sobre un período prolongado de tiempo, el tiempo de permanencia en una región dada del espacio de fase de micro estados con la misma energía es proporcional al volumen de la región, o sea todos los micro estados accesibles son igualmente probables a lo largo de un período prolongado. Los sistemas físicos cuyo flujo fásico es demostrablemente ergódico satisfacen la hipótesis de ergodicidad por el teorema de Birkhoff (1936).

En nuestro caso como trabajamos con temperaturas y presiones exactas el método de Monte Carlo es más apropiado debido a su facilidad para sobrepasar barreras energéticas debido a su movimiento sin significación física.

Para calcular propiedades dependientes del tiempo, como por ejemplo los coeficientes de transporte, sería más apropiado la dinámica molecular, ya que en un espacio fásico determinado puede ser más eficiente.

Destacar que son dos técnicas complementarias en la exploración del espacio fásico.

9. Método de Monte Carlo-Metrópolis aplicado a la colectividad macrocanónica

Las simulaciones de Monte Carlo de la colectividad macrocanónica se suelen llamar simulaciones *GCMC* (Grand Canonical Monte Carlo, Gran Canónico Monte Carlo). En este capítulo explicaremos en primer lugar la colectividad macrocanónica, las ecuaciones de estado del hidrógeno de *Shaw* y *SRK* y el cálculo del potencial químico. Finalmente, explicaremos el algoritmo de Metrópolis aplicado a la colectividad macrocanónica. Hemos escogido este orden para explicar primero las partes del algoritmo y finalmente el algoritmo en sí.

9.1. Colectividad macrocanónica

La colectividad macrocanónica o μVT [4] es una forma de plantear problemas en física estadística. Consiste en fijar macroscópicamente en un sistema el potencial químico⁴, el volumen y la temperatura. A diferencia de la colectividad canónica, donde el sistema que se estudia solo puede intercambiar energía con el exterior, en la colectividad macrocanónica el sistema puede intercambiar tanto partículas como energía con el entorno.

El hidrógeno (en estado gaseoso) almacenado en materiales adsorbentes sólidos se encuentra en dos fases: comprimida y adsorbida. Hay un equilibrio entre las dos fases que depende de la presión de la fase comprimida y de la temperatura. El potencial químico precisamente depende de la presión de la fase comprimida y la temperatura. En el equilibrio de estas fases, el potencial químico es constante, y por tanto, la colectividad termodinámica que simula esta situación es la macrocanónica, porque tiene potencial químico, volumen y temperatura constante.

9.2. Ecuación de Shaw

La ecuación de Shaw [31] es una ecuación de estado empírica del gas hidrógeno que permite calcular los coeficientes de fugacidad con confianza razonable sobre una amplia gama de temperaturas y presiones. Para este propósito la ecuación viene dada por:

$$\ln \nu = C_1 P - C_2 P^2 + C_3 \left(\exp\left(-\frac{P}{300}\right) - 1 \right) \quad (21)$$

con

$$C_1 = \exp(-3,8402T^{1/8} + 0,5410) \quad (22)$$

⁴En termodinámica, dentro de la física, el potencial químico se denota por la letra griega μ , término introducido en 1876 por el físico estadounidense Willard Gibbs, quien lo definió como sigue: "*Si suponemos que se añade una cantidad infinitesimal de cualquier sustancia a una masa homogénea cualquiera en un estado de tensión hidrostática, de manera que la masa permanece homogénea y su entropía y presión permanecen constantes, entonces el incremento de la energía interna de la masa dividida por la cantidad de la sustancia añadida es el potencial para esa sustancia en la masa considerada.*"

$$C_2 = \exp(-0,1263T^{\frac{1}{2}} + 15,980) \quad (23)$$

$$C_3 = 300 \exp(-0,11901T - 5,941) \quad (24)$$

donde ν es el coeficiente de fugacidad.

Resaltaremos que la ecuación de Shaw es válida en el rango de temperaturas -273.15 a 1273.15 °C y en el rango de presiones de 0 MPa a 300 MPa.

9.3. Ecuación de SRK

En cuanto a la ecuación de estado del hidrógeno, hemos usado la ecuación SRK [32]. Se trata de una variación de la ecuación de Van der Waals para gases reales en la que el parámetro a depende de dos variables:

$$a = a(T, \omega) \quad (25)$$

El parámetro a no depende solo de la temperatura T , sino también de la forma de la molécula (esfericidad), siendo ω el factor acéntrico que mide la esfericidad de la molécula o su deformidad y, por tanto, depende de la molécula.

La ecuación SRK es:

$$P + \frac{a\alpha}{v(v-b)}(v-b) = RT \quad (26)$$

En esta ecuación v es el volumen molar del gas, b es un término relacionado con el volumen de los átomos del gas y se excluye del volumen molar. El parámetro a está relacionado con ω y la temperatura T , y al igual que en la ecuación de Van der Waals, está relacionado con la atracción de las moléculas [36].

α es una magnitud dependiente de ω y T y viene dada por la siguiente expresión [32]:

$$\alpha = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 1,176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (27)$$

donde $T_r = \frac{T}{T_c}$ y T_c es la temperatura del punto crítico del gas. La magnitud α depende de la molécula a través de ω .

9.4. Cálculo del potencial químico

En una simulación del GCMC, el potencial químico μ permanece constante a lo largo de toda la simulación, al igual que el volumen V y la temperatura T . Un gas confinado está formado por dos fases: Una fase de moléculas adsorbidas a las paredes del confinamiento y otra fase libre o fase no adsorbida a las paredes o fase comprimida. El potencial químico depende de la presión P de la fase no adsorbida.

En una primera aproximación, el potencial químico μ es igual al potencial químico del gas ideal μ_0 :

$$\mu = K_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 P}{K_B T} \right) \quad (28)$$

donde λ_{th} es la longitud de onda térmica de De Broglie:

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (29)$$

El potencial químico exacto consiste en:

$$\mu = K_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 \phi P}{K_B T} \right) \quad (30)$$

donde $\phi = \frac{f}{P}$ es el coeficiente de fugacidad y f la fugacidad del gas real.

9.4.1. Cálculo del potencial químico según la ecuación de Shaw

Para el caso del gas hidrógeno, se conoce una expresión empírica de $\phi = (P, T)$, la ecuación de Shaw, que es válida en el rango de temperaturas $T \geq 273,15K$ y $P \leq 300MPa$. La ecuación de Shaw se definió en una sección anterior mediante las ecuaciones 21, 22, 23 y 24.

La presión está en MPa y la temperatura en kelvin K . Las constantes C_1 , C_2 y C_3 están en unidades consistentes con las unidades de presión y de temperatura.

9.4.2. Cálculo del potencial químico según la ecuación SRK

El potencial químico μ depende de la presión, la temperatura y del tipo de molécula del gas y se obtiene a partir de una ecuación de estado del correspondiente gas. La expresión matemática del potencial químico es:

$$\mu = 2k_B T \left[\ln \frac{\Lambda^3 P}{k_B T} + \ln \Phi_i \right] \quad (31)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Λ es la longitud onda térmica de De Broglie de la molécula, P es la presión de la fase comprimida, $\Phi_i = f/P$ es el coeficiente de fugacidad y f es la fugacidad.

El logaritmo de Φ_i es adimensional y su expresión es, según la ecuación SRK:

$$\log \Phi_i = Z - 1 - \log(Z - B) - \left(\frac{A}{B} \right) \log \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (32)$$

donde Z es el factor de compresibilidad y A y B son parámetros de la ecuación SRK. Estas tres magnitudes dependen de P y T y de la molécula. Los parámetros A y B se obtienen de la ecuación SRK y vienen dados por:

$$A = 0,42747 \alpha P_r / T_r^2 \quad (33)$$

$$B = 0,08664P_r/T_r \quad (34)$$

donde α se obtiene de la ecuación 26, $P_r = P/P_c$ y P_c es la presión del punto crítico del correspondiente gas.

El factor de compresibilidad Z también se obtiene de la ecuación SRK y se obtiene solucionando la ecuación cúbica:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (35)$$

El factor de compresibilidad es un número real y mayor que cero. Por tanto, la solución de la ecuación que se elige como el valor del factor de compresibilidad es la que cumple esos dos requisitos. En la mayoría de los casos, existe una única solución real y positiva. En muy pocos casos las tres soluciones de la ecuación (43) son números reales y positivos. Hemos comprobado que, en esos casos, el valor del factor de compresibilidad es la solución con el menor valor numérico.

9.5. Algoritmo de Metrópolis aplicado a la colectividad macrocanónica

Empezaremos definiendo un algoritmo y después presentaremos nuestro caso particular, el algoritmo de Metrópolis. Un algoritmo es un conjunto ordenado de operaciones sistemáticas que permiten hallar la solución a un problema. El algoritmo de Metrópolis es un conjunto de operaciones que se usarán para generar nuevas configuraciones. Entendemos como “configuración” al conjunto formado por las posiciones de todas las moléculas. Estas nuevas configuraciones se generarán bien cambiando la posición de algunas moléculas de hidrógeno del sistema o bien poniendo o quitando alguna molécula de hidrógeno. El 20 % de las pruebas consistirá en intentará mover las moléculas, el 40 % se intentará poner una nueva molécula de hidrógeno y el 40 % restante de los intentos se intentará quitarán una molécula. Ahora bien, que se mantenga el cambio generado dependerá del criterio de Metrópolis.

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

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

Para el conjunto canónico (en el caso en que sólo se muevan las moléculas) la nueva configuración se mantendrá siempre que la energía de la nueva configuración sea menor que la energía de la configuración original. En el caso en que la nueva energía sea

mayor que la energía de la configuración original debemos evaluar si se mantiene o no. Para ello usaremos la función de partición, que para el conjunto canónico viene dada por $Z = \exp(-\beta E)$, donde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura en Kelvin.

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

$$P_{inicial \rightarrow final} = \frac{\exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right)} = \exp\left(\frac{-(E_1 - E_0)}{k_B T}\right) \quad (36)$$

En el caso del conjunto macrocanónico, la función de partición viene dada por $Z = e^{\frac{-E_0 V + N\mu}{k_B T}}$, siendo N el número total de moléculas de hidrógeno y μ el potencial químico. Ahora tendremos una probabilidad de aceptación de la nueva configuración distinta para cuando pongamos una molécula que para cuando la quitemos:

- Si ponemos una molécula:

$$P_{inicial \rightarrow final} : \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp(-\beta(-\mu + E_{N+1} - E_N)) \quad (37)$$

- Si quitamos una molécula:

$$P_{inicial \rightarrow final} : \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta(\mu + E_{N-1} - E_N)) \quad (38)$$

donde N es el número de moléculas inicial, μ es el potencial químico y Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie. El potencial químico es una magnitud física que depende de la presión y la temperatura, y da idea de la espontaneidad de las reacciones químicas, o dicho de otro modo, de si dos reactivos son estables o si al mezclarlos tenderán a reaccionar. Para hallar el potencial químico del sistema usaremos la ecuación: $\mu = k_B T \ln(\Lambda^3 \phi P)$. Sin el factor ϕ es el potencial químico para el gas ideal, pero como no tenemos un gas ideal sino un gas real, debemos corregir los valores introduciendo el factor de corrección ϕ conocido como coeficiente de fugacidad. Para el caso del hidrógeno hemos utilizado el coeficiente de fugacidad procedente de las ecuaciones de Shaw y SRK (Ver apartados 9.2 y 9.3, respectivamente).

10. Presentación y discusión de los resultados de las simulaciones

10.1. Comparación de las capacidades obtenidas mediante las ecuaciones de Shaw y SRK

En este primer apartado del capítulo 10 presentaremos en la gráfica 20 la comparación entre las capacidades de almacenamiento en función de la presión, las conocidas como isothermas, a temperatura ambiente y bajas temperaturas, obtenidas mediante las dos ecuaciones que explicamos anteriormente: La ecuación de Shaw 9.2 y la ecuación SRK 9.3. Estas capacidades se obtuvieron en simulaciones GCMC realizadas en un toruseno con radios exterior e interior de 240 y 3.5 Å, respectivamente.

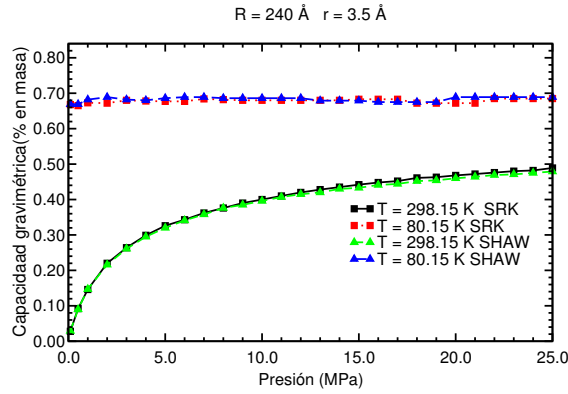


Figura 20: Comparación de las capacidades gravimétricas de almacenamiento en función de la presión, a temperatura ambiente y bajas temperaturas, obtenidas mediante las ecuaciones de Shaw y SRK.

Vemos que prácticamente ambas ecuaciones dan los mismos resultados. Incluso teniendo en cuenta que la ecuación de Shaw no es válida para una temperatura de 80,15K. Hemos realizado esta comparación con el objetivo de bajar el tiempo de computación, ya que la ecuación SRK es cúbica y más costosa de calcular, pero su rango de validez de presiones y temperaturas es mayor.

También podemos apreciar que en el rango de temperaturas donde ambas ecuaciones son válidas, dan prácticamente lo mismo, aunque las ecuaciones son muy diferentes.

10.2. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros

Hemos representado la capacidad gravimétrica (% en peso) de los torusenos en función del radio interior en las gráficas 21 y 22. El radio exterior del toruseno es $R = 40$ Å.

En las dos gráficas aparecen curvas para 10 y 25 MPa. La gráfica 21 corresponde a bajas temperaturas (80,15K) y la gráfica 22 a temperatura ambiente (298,15K).

En las gráficas 21 y 22 se observa un máximo local alrededor de un radio interior del toro de aproximadamente $r = 3,5 \text{ \AA}$ y para radios mayores se observa que la capacidad aumenta linealmente con el radio. Esto sucede a bajas temperaturas y a temperatura ambiente.

La explicación física de estas características de las gráficas es la siguiente. Cuando almacenamos hidrógeno en materiales porosos nos encontramos con dos fases : la fase adsorbida (o fisisorbida) y la fase comprimida [13]. En las simulaciones se simulan las dos fases a la vez, no se realizan por separado. Por tanto, la capacidad gravimétrica contiene las contribuciones de las dos fases.

La capacidad gravimétrica de la fase comprimida aumenta linealmente con el radio [13]: esto se ve en la zona de las gráficas más allá del máximo. La capacidad gravimétrica de la fase adsorbida tiene un máximo global alrededor de un radio interior $r = 3,5 \text{ \AA}$: Esto se observa como un máximo local en las gráficas de la capacidad gravimétrica obtenida en las simulaciones. El solapamiento de las dos contribuciones es lo que provoca el máximo local y lo que también provoca que solo veamos un comportamiento lineal.

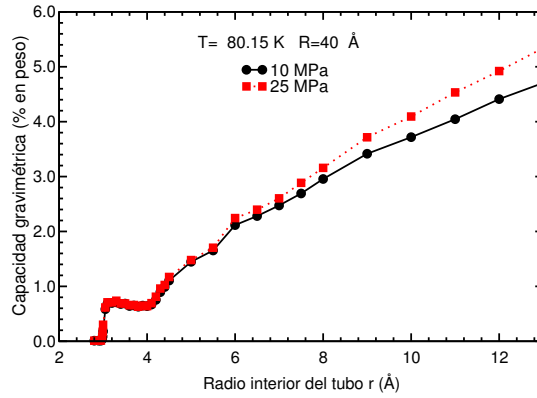


Figura 21: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función del radio interior del toro, a bajas temperaturas y presiones de 10 y 25 MPa. El radio exterior del toro es 40 Å.

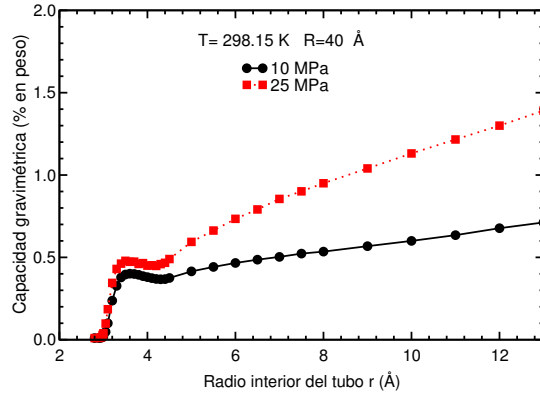


Figura 22: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función del radio interior del toro, a temperatura ambiente y presiones de 10 y 25 MPa. El radio exterior del toro es 40 Å.

Este máximo local es lo que llamamos exceso. La diferencia entre lo que tenemos en un depósito por compresión y lo que tenemos por fisisorción en el mismo depósito en el que hemos introducido un material adsorbente.

En la gráfica 23 hemos representado la capacidad gravimétrica (% en peso) de los torusenos con radio exterior $R = 240$ Å en función del radio interior. Hemos representado las capacidades para 10 y 25 MPa y para bajas temperaturas y temperatura ambiente. La gráfica 24 es una ampliación alrededor del máximo local de la gráfica anterior 23.

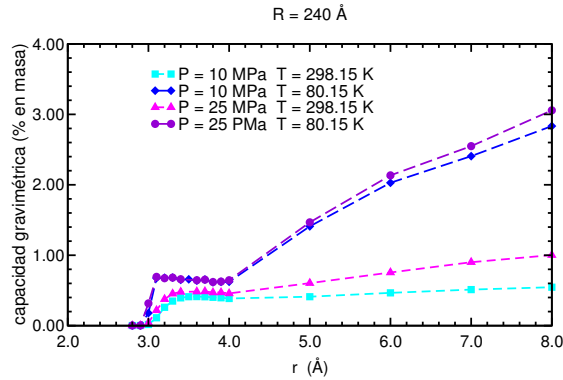


Figura 23: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función del radio interior del toro, a temperatura ambiente y bajas temperaturas y presiones de 10 y 25 MPa. El radio exterior del toro es 240 Å.

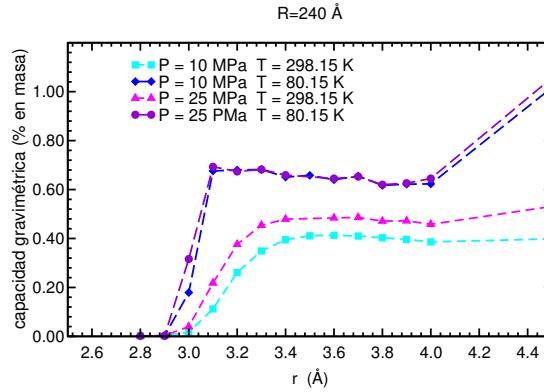


Figura 24: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función del radio interior del toro, a temperatura ambiente y bajas temperaturas y presiones de 10 y 25 MPa. El radio exterior del toro es 240 Å. La gráfica está centrada en radios interiores entre 2.5 y 4.5 Å.

10.3. Capacidad gravimétrica en función de la presión: Isotermas de adsorción.

En este caso hemos representado la capacidad gravimétrica en función de la presión. Para temperatura ambiente (298,15K) vemos que la capacidad gravimétrica aumenta, pero satura a un cierto valor. Este comportamiento es típico en almacenamiento de poros. Y a bajas temperaturas 80,15K la capacidad gravimétrica satura para presiones muy bajas. A diferencia que a altas temperaturas 298,15K que, como vemos, según aumentamos la presión la capacidad gravimétrica aumenta hasta llegar a una saturación.

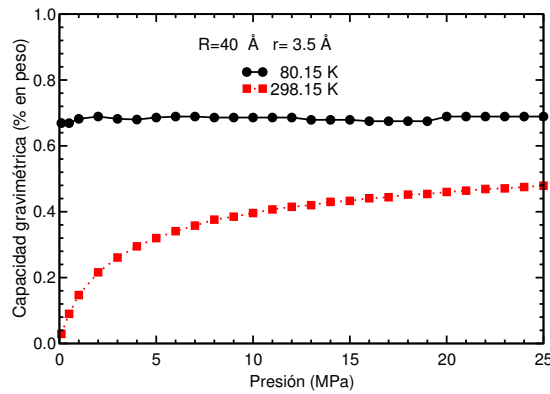


Figura 25: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función de la presión, a temperatura ambiente y bajas temperaturas. El radio exterior del toro es 40 Å.

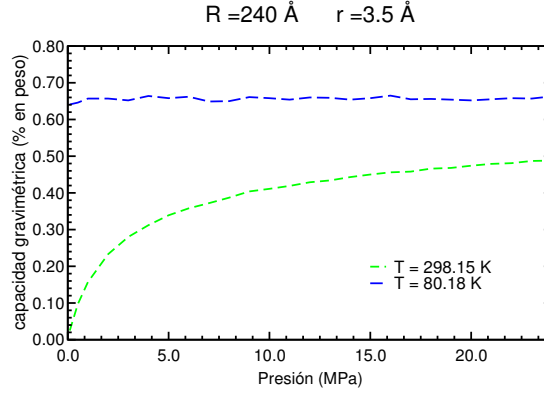


Figura 26: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función de la presión, a temperatura ambiente y bajas temperaturas. El radio exterior del toro es 240 Å.

Mostramos dos gráficas 25 y 26. Las dos gráficas se han hecho con un radio interior $r = 3,5 \text{ Å}$ (el que consideramos óptimo), pero con un radio exterior diferente. Para la primera gráfica 25 tenemos un radio exterior de $R = 40 \text{ Å}$ y para la segunda gráfica un radio exterior $R = 240 \text{ Å}$. Vemos que aunque un toruseno es mucho más grande que el otro (mucho más volumen para almacenar las moléculas), lo que estamos representando es la capacidad gravimétrica en porcentaje (en peso) y por lo tanto obtenemos unos valores muy parecidos.

Las capacidades de almacenamiento que hemos obtenido en las simulaciones GCMC del toruseno no cumplen los objetivos tecnológicos fijados por el DOE [27] para el año 2020.

10.4. Potencial e histogramas

En este apartado vamos a mostrar la relación entre la energía de interacción y el número de moléculas. Hemos representado ambas magnitudes en función de la posición de la molécula respecto del centro del toruseno. Compararemos las gráficas de dos en dos, usando el mismo eje de abscisas (posición respecto del centro) en las dos gráficas.

Para mejorar la apreciación de la energía potencial que actúa sobre el sistema hemos hecho las tres gráficas 27, 29 y 31 del potencial con la misma escala. Por otro lado, en las gráficas del histograma (figuras 28, 30 y 32), no hemos visto preciso poner la misma escala, ya que esto nos dificultaría ver el número de moléculas que tiene el sistema y cómo están repartidas. A continuación mostraremos los pares de gráficas y los comentaremos detalladamente.

Las gráficas 27 y 28 corresponden a un radio interior $r = 3,5 \text{ Å}$. Hemos determinado que este valor del radio interior es el valor óptimo para el toruseno, como veremos a con-

tinuación. En la primera gráfica 27 vemos como el potencial tiene un único mínimo que alcanza un valor aproximado de $-0,12\text{eV/molécula}$. Esto es lo que buscábamos cuando empezamos a hacer cálculos con el toruseno. Aunque lo óptimo sería que el potencial alcanzara un mínimo de $-0,3\text{eV/molécula}$ como ya explicamos en el capítulo 6.

En el histograma 28 vemos que, a diferencia del potencial, este sí depende de la temperatura. Por eso lo hemos representado para las dos temperaturas con las que hemos trabajado: $80,15\text{K}$ y $298,15\text{K}$. Vemos que para menor temperatura hay un incremento considerable del número de moléculas. Esto es debido a la agitación de las moléculas con la temperatura. Otro dato que tenemos que resaltar es la posición donde se concentran las moléculas. En este caso vemos que es muy próxima al centro del toruseno, formando una especie de cilindro. Esto es debido al potencial.

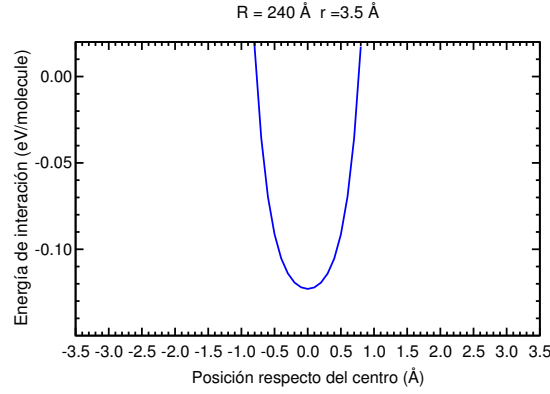


Figura 27: Potencial

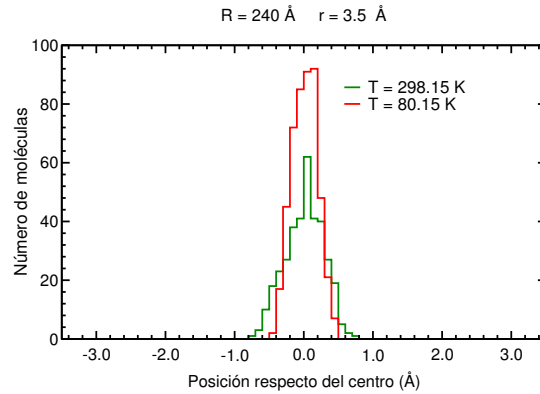


Figura 28: Histograma

El segundo par de gráficas 29 y 30 corresponde a un radio interior $r = 6 \text{ Å}$, casi el doble que el anterior. En la gráfica 29 de la energía potencial vemos que ya no hay un

solo mínimo, como ocurría en la gráfica del potencial anterior 27, sino dos, debido a que la energía potencial depende inversamente de la distancia y a que cada “pared.” “semicircunferencia” del toruseno ejerce una energía potencial sobre las moléculas de hidrógeno.

En el histograma 30 como hemos dicho antes depende de la temperatura, pero en este caso para poder visualizar bien como quedan repartidas las moléculas y el número de moléculas hemos optado por solo una temperatura $T = 298,15K$. Vemos que la distribución de las moléculas ya no solo se centra en el origen, como en el caso anterior, sino que se concentran más cerca de las paredes del toruseno.

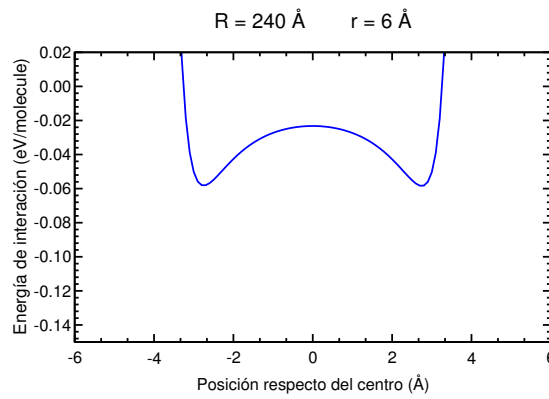


Figura 29: Potencial

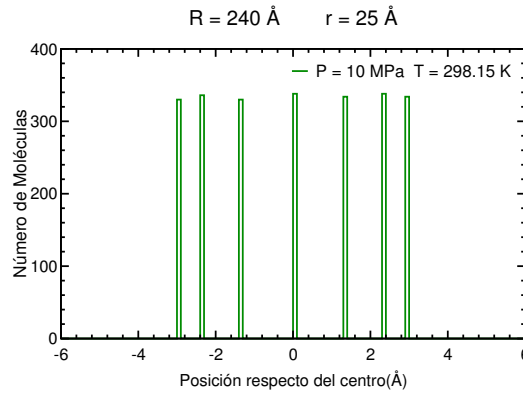


Figura 30: Histograma

El último par de gráficas 31 y 32 corresponde a un radio interior $r = 25 \text{ Å}$. En este caso, el radio interior es mucho más grande que el radio interior óptimo. Por este motivo, vemos dos mínimos muy diferenciados y en las posiciones más centrales el potencial es casi cero. Esto se verá reflejado en el histograma. Los dos pozos o mínimos del potencial

que vemos en la figura 31 ya están lo suficientemente separados como para considerar que se asemejan a los pozos del potencial de un toruseno con un radio interior infinito.

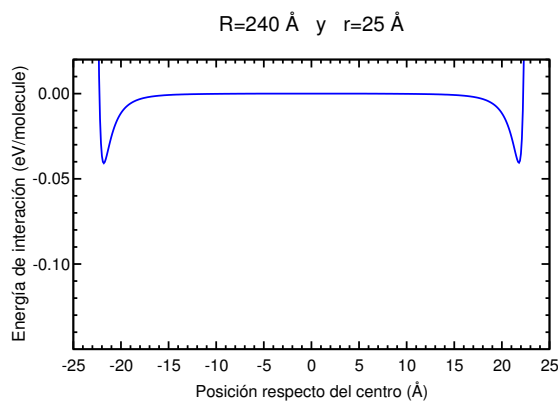


Figura 31: Potencial

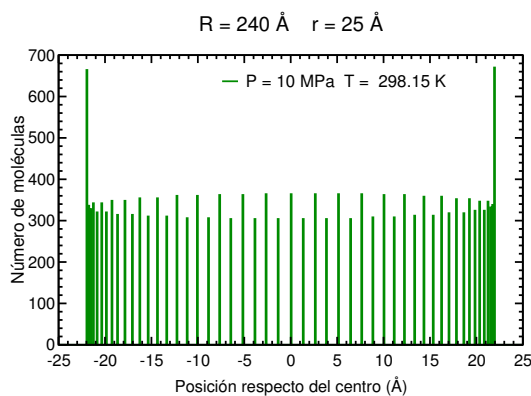


Figura 32: Histograma

En el histograma 32 igual que en caso anterior, solo hemos puesto una temperatura, por los mismos motivos. En este último caso vemos que hay muchas más moléculas. Esto no es solo debido al potencial, sino también a que el volumen del toruseno es mucho mayor que en los casos anteriores. También podemos apreciar que las moléculas están muy repartidas por todo el toruseno. Observamos que hay dos distancias, entre $|22| \text{ Å}$ y $|21| \text{ Å}$ (en valor absoluto porque ocurre igual en las dos posiciones) donde se concentran más las moléculas.

En este apartado queda reflejada la relación entre el potencial, el número de moléculas (y su distribución) y el radio interior del toruseno.

10.5. Comparación de las geometrías de los poros

Por último, compararemos las capacidades de almacenamiento de un toruseno, un poro plano-paralelo y un nanotubo de aproximadamente la misma anchura o diámetro, 7 Å. Hemos representado sus capacidades gravimétricas en función de la presión, hasta 25 MPa, a bajas temperaturas y a temperatura ambiente en las figuras 33 y 34, respectivamente.

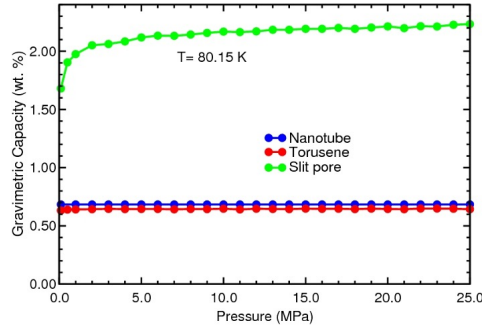


Figura 33: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función de la presión para las geometrías toruseno, poro plano-paralelo y nanotubo a bajas temperaturas.

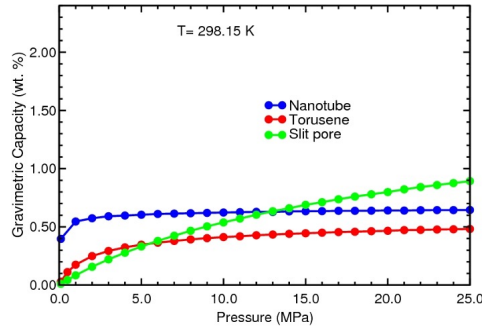


Figura 34: Capacidad gravimétrica (% en peso) en función de la presión para las geometrías toruseno, poro plano-paralelo y nanotubo a temperatura ambiente.

Como podemos observar en la gráfica 34, para las tres geometrías se obtiene un valor similar de la capacidad gravimétrica a temperatura ambiente (298,15K). Más específicamente, el nanotubo empieza en un valor más alto para bajas presiones y después satura. Se observa el mismo comportamiento para el toruseno, pero con valores más bajos de la capacidad gravimétrica. Y por último, el poro plano-paralelo tiene un comportamiento lineal creciente, empezando con menor capacidad gravimétrica y terminando con más que los dos anteriores y sin apreciar una saturación.

En la gráfica 33 observamos a bajas temperaturas (80,15K) una clara diferencia entre el poro plano-paralelo, con una capacidad gravimétrica de más del 2 %, y el toruseno y el nanotubo, cuyas capacidades gravimétricas son constantes e iguales a 0,6 % en peso. Esta diferencia se debe a la mayor densidad volumétrica del material adsorbente del toruseno y el nanotubo.

11. Conclusiones

En este TFG hemos estudiado dos ecuaciones de estado del hidrógeno diferentes: Shaw y SRK. El rango de presiones y temperaturas en las que estas ecuaciones son válidas es diferente. Las capacidades de almacenamiento de los torusenos obtenidas con la ecuación de Shaw son muy similares a las obtenidas con la ecuación SRK, incluso fuera del rango de validez de la ecuación de Shaw.

La capacidad gravimétrica de los torusenos a temperatura ambiente y presión de 25 MPa alcanza un máximo local para un radio r del tubo de 3.5 Å. Este es el valor óptimo del radio del tubo. Este máximo local proviene de la fase adsorbida.

Hemos observado que en las isotermas de adsorción el comportamiento es independiente del volumen del toruseno, independiente de que el radio exterior sea 40 o 240. A bajas temperaturas satura directamente, para cualquier presión, mientras que a temperatura ambiente, según aumentamos la presión la capacidad gravimétrica empieza a saturar.

En la energía potencial del toruseno podemos comprobar la mejora que se esperaba. Para el radio interior óptimo tenemos que el mínimo del potencial alcanza los $-0,12eV$ /molécula, aunque está lejos del objetivo buscado de $-0,30eV$ /molécula.

Por último, sobre la comparación de las geometrías de los poros, cabe destacar que los torusenos tienen superficies con más curvatura que los nanotubos y los poros plano-paralelos, pero su densidad volumétrica de masa es mayor y el resultado neto es una menor capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno que los nanotubos y los poros plano-paralelos.

12. Desarrollo futuro de este TFG

En este apartado plantearemos los posibles puntos para la continuación de este TFG, ya sea, como otro TFG o como un TFM (Trabajo de Fin de Máster):

- Generar la geometría del *Barril* comentado en la subsección 6.1.1 y realizar las simulaciones. También se pueden estudiar o intentar encontrar otro tipo de geometrías que mejoren el almacenamiento.
- Estudiar otras formas de generar las coordenadas del toruseno y comparar los resultados de las simulaciones de torusenos generados de diferentes maneras.
- Realizar simulaciones más realistas, esto conlleva realizar más iteraciones y más moléculas en el sistema. Esto implica tiempos de cálculo más elevados.
- Buscar más aplicaciones a este tipo de poros
- Estudiar el almacenamiento de metano y de mezclas de gases.

13. Bibliografía

Referencias

- [1] C. Ahn and J. Purewal. Storage materials based on hydrogen physisorption. In *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*, chapter 7, pages 213–238. CRC Press, April 2016.
- [2] <https://movilidadelectrica.com/audi-h-tron-concept/>, Accessed August 1, 2020.
- [3] <https://noticias.coches.com/noticias-motor/bmw-serie-5-gt-hidrogeno/178924>, Accessed August 1, 2020.
- [4] J. Brey, J. de la Rubia, and J. de la Rubia. *MECÁNICA ESTADÍSTICA*. Librería UNED, Madrid, 2001.
- [5] D. P. Broom. Hydrogen sorption properties of materials. In *Hydrogen Storage Materials. The Characterisation of Their Storage Properties*, chapter 3, pages 61–116. Springer-Verlag, London, 2011.
- [6] I. Cabria. Una economía basada en el hidrógeno, octubre 2017. Not published document.
- [7] I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso. Hydrogen storage in pure and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping. *J. Chem. Phys.*, 128:144704, 2008.
- [8] I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso. Simulation of the hydrogen storage in nanoporous carbons with different pore shapes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36:10748–10759, 2011.
- [9] M. Carta, K. J. Msayib, and N. B. McKeown. Novel polymers of intrinsic microporosity (PIMs) derived from 1,1-spiro-bis(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)-based monomers. *Tetrahedron Lett.*, 50:5954–5957, 2009.
- [10] <https://www.chromatographytoday.com/news/hplc-uhplc/31/breaking-news/adsorption-absorption-and-desorption-mdash-whatsquos-the-difference/31397>, Accessed July 30, 2020.
- [11] E. Cussler. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 2nd ed, 1997.
- [12] A. Graovac, D. Plavšić, M. Kaufman, T. Pisanski, and E. C. Kirby. Application of the adjacency matrix eigenvectors method to geometry determination of toroidal carbon molecules. *J. Chem. Phys.*, 113:1925–1931, 2000.

- [13] K. J. Gross, K. R. Carrington, S. Barcelo, A. Karkamkar, J. Purewal, and P. Parrilla. Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials. Report to the Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen Storage Program under National Renewable Energy Laboratory Contract No. 147388, H2 Technology Consulting LLC (2012), 2012. <http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/recommended-best-practices-characterization-storage-properties-hydrogen-0> and http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/best_practices_hydrogen_storage.pdf. Accessed August 25, 2020.
- [14] <https://www.hyundai.com/es/modelos/nexo.html>, Accessed August 1, 2020.
- [15] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature (London)*, 354:56, 1991.
- [16] <https://www.kia.com>, Accessed August 1, 2020.
- [17] E. C. Kirby. Recent work on toroidal and other exotic fullerene structures. In A. T. Balaban, editor, *From Chemical Topology to Three-Dimensional Geometry*, pages 263–296, New York, 1997. Plenum.
- [18] E. C. Kirby, R. B. Mallion, and P. Pollak. Toroidal polyhexes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89:1945–1953, 1993.
- [19] P. Klobes, K. Meyer, and R. G. Munro. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. NIST, Washington DC, 2006. August 2006. 89 pages. Peter Klobes, Klaus Meyer, Ronald G. Munro.
- [20] P. O. Krasnov, G. S. Shkaberina, A. A. Kuzubov, and E. A. Kovaleva. Molecular hydrogen sorption capacity of D-schwarzites. *Appl. Surf. Sci.*, 416:766–771, 2017.
- [21] I. László, A. Rassat, P. W. Fowler, and A. Graovac. Topological coordinates for toroidal structures. *Chem. Phys. Lett.*, 342:369–374, 2001.
- [22] J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, and S. Yip. Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures. *J. Chem. Phys.*, 119:2376–85, 2003.
- [23] J. Liu, H. J. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans, and C. Dekker. Fullerene ‘crop circles’. *Nature (London)*, 385:780–781, 1997.
- [24] D. Marušič and T. Pisanski. Symmetries of hexagonal molecular graphs on the torus. *Croat. Chem. Acta*, 73:969–981, 2000.
- [25] Memidex (WordNet) Dictionary/Thesaurus. <http://www.memidex.com/absorption+chemistry>. Accessed June 10, 2019.
- [26] L. M. Molina and I. Cabria. Apuntes de física computacional. capítulo 8: Métodos de monte carlo, octubre 2013. Not published document.

- [27] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. Materials-based hydrogen storage. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/materials-based-hydrogen-storage>, 2018. Accessed June 6, 2018.
- [28] D. Peña Sánchez de Rivera. *"Deducción de distribuciones: el método de Monte Carlo", en Fundamentos de Estadística*. Alianza Editorial. ISBN 84-206-8696-4, Madrid, 2001.
- [29] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem*, 66:1739–1758, 1994.
- [30] M. Rzepka, P. Lamp, and M. A. de la Casa-Lillo. Physisorption of hydrogen on microporous carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 102:10894–8, 1998.
- [31] H. R. Shaw and D. R. Wones. Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C, for pressures to 3000 atm. *Am. J. Sci.*, 262:918–929, 1964.
- [32] G. Soave. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27:1197–1203, 1972.
- [33] E. Terrés, B. Panella, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. M. Domínguez, M. Hirscher, H. Terrones, and M. Terrones. Hydrogen storage in spherical nanoporous carbons. *Chem. Phys. Lett.*, 403:363–366, 2005.
- [34] The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. <https://brownfieldstsc.org>. Accessed August 25, 2020.
- [35] <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/new-toyota-mirai>, Accessed August 1, 2020.
- [36] L. Zhou and Y. Zhou. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26:597–601, 2001.