



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

Junio de 2021

Grado en Física

**Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del
almacenamiento de hidrógeno en PIMs (Polymers of
Intrinsic Microporosity)**

Autor: Elsa López Pérez

Tutores: Iván Cabria Álvaro y M^a Begoña Torres Cabrera

Abstract

Hydrogen vehicles are currently becoming a clean alternative to petrol cars since they do not emit carbon dioxide and, consequently, they do not contribute to global warming. As they must be on-board systems, efforts directed towards cutting down their dimensions represent a very active field of research. Physisorption of hydrogen in microporous materials is becoming a popular technique due to the amount of hydrogen that can be stored in a relatively small volume. In this regard, polymers of intrinsic porosity (PIMs), are promising candidates, as their inefficient distribution to fill up space allows hydrogen molecules to be deposited in empty microporous. Here we have performed Grand Canonical Monte Carlo simulations to calculate the gravimetric and volumetric capacities of three of these polymers: HPB-PIM, PIM-TMN-Trip and PIM-1. Two different temperatures have been selected, $T=298.15$ K and $T=77$ K (at a range of pressures from 0.1 to 25 MPa and from 0.1 to 15 MPa, respectively). A simulation cell of approximate size $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$ has been constructed for each polymer, containing randomly oriented and located chains or polymers, in agreement with the experimental polymer density. The final distribution of chains has been chosen to be the one with the lowest total energy. We found that the comparison between simulated and theoretical results showed a good agreement. In addition, a relationship between gravimetric and volumetric capacities has been derived, being these two capacities related to the BET surface of the polymers and their corresponding density.

Resumen

Los vehículos de hidrógeno se están convirtiendo hoy en día en una alternativa a los vehículos de gasolina por ser energéticamente más limpios que estos, ya que no producen emisiones de dióxido de carbono. La principal limitación a día de hoy en el impulso de tales sistemas es la necesidad de poder transportar el hidrógeno a bordo del vehículo. En este sentido, la fisisorción de hidrógeno en materiales microporosos se está convirtiendo actualmente en una técnica popular de almacenamiento. En este aspecto, los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) son buenos candidatos para almacenar hidrógeno, ya que gracias a su ineficiente distribución para llenar el espacio, las moléculas de hidrógeno pueden depositarse en los huecos (microporos) vacíos. En este trabajo hemos desarrollado simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis para estudiar las capacidades gravimétrica y volumétrica de tres polímeros de microporosidad intrínseca: HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1. Se han repetido los cálculos para dos temperaturas diferentes, $T=298.15$ K y $T=77$ K (siendo los rangos de presión desde 0.1 hasta 25 MPa y desde 0.1 hasta 15 MPa respectivamente). Para cada uno de los polímeros se ha construido una celda de simulación de dimensión aproximada $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$, que contiene cadenas o polímeros orientados y colocados aleatoriamente. La distribución de las cadenas o polímeros seleccionada es aquella que minimiza la energía total del sistema. Se ha obtenido un buen acuerdo entre los resultados experimentales hallados en la literatura y los valores teóricos simulados. Además, se ha derivado una relación entre la capacidad gravimétrica y la capacidad volumétrica, estando ambas relacionadas con la superficie BET y la densidad del correspondiente polímero.

Índice general

1. Introducción.	9
2. La economía del hidrógeno.	11
2.1. Producción de hidrógeno.	12
2.1.1. Procesos de conversión química.	13
2.1.1.1. Reformado.	13
2.1.1.2. Pirólisis.	14
2.1.1.3. Gasificación.	15
2.1.2. Procesos termolíticos.	15
2.1.3. Procesos electrolíticos.	16
2.1.4. Procesos biológicos.	17
2.1.4.1. Fermentación alcohólica.	17
2.1.4.2. Fermentación Anaeróbica.	17
2.1.5. Procesos fotolíticos.	18
2.2. Almacenamiento de hidrógeno.	18
2.2.1. Tanques de almacenamiento de hidrógeno a alta presión.	18
2.2.2. Almacenamiento en microesferas de vidrio.	20
2.2.3. Almacenamiento de hidrógeno líquido.	20
2.2.4. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos.	21
2.3. Transporte de hidrógeno.	23
2.3.1. Transporte de hidrógeno gas.	23
2.3.2. Transporte de hidrógeno líquido.	24
3. Usos del hidrógeno.	25
3.1. La celda de hidrógeno.	25
3.1.1. Diseño y funcionamiento.	25
3.1.2. Tipos de celdas de hidrógeno.	26
3.1.3. Beneficios y limitaciones.	27
3.1.4. Aplicaciones de la celda de hidrógeno.	28
3.2. El vehículo de hidrógeno.	29
3.2.1. Diferencias entre el coche eléctrico y el de hidrógeno.	33
4. Polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs).	35
4.1. Estructura y desarrollo de los PIMs.	36
4.2. Caracterización de los PIMs.	36
4.3. Modelización de los PIMs.	38
4.4. HPB-PIM.	39

4.5. PIM-TMN-Trip.	41
4.6. PIM-1.	45
4.7. Resultados experimentales de almacenamiento de hidrógeno.	48
5. Método de Monte Carlo-Metrópolis	53
5.1. Método de Monte Carlo.	53
5.2. Algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis.	54
5.3. Criterio de Metrópolis. Implementación del algoritmo.	55
5.4. Conjunto macrocanónico.	58
5.5. Energía potencial.	60
5.6. Ecuación de estado.	60
5.7. Potencial químico.	61
6. Resultados de las simulaciones.	63
6.1. Detalles de las simulaciones.	63
6.2. Capacidad gravimétrica.	64
6.2.1. Capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip.	64
6.2.2. Capacidad gravimétrica del polímero HPB-PIM.	67
6.2.3. Capacidad gravimétrica del polímero PIM-TMN-Trip.	68
6.2.4. Capacidad gravimétrica del polímero PIM-1.	70
6.2.5. Comparación entre la capacidad gravimétrica de los polímeros.	71
6.3. Capacidad volumétrica.	73
6.3.1. Densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip.	73
6.3.2. Comparación de la densidad volumétrica entre polímeros.	76
6.4. Discusión y comparación de los resultados.	77
7. Conclusiones y trabajo futuro.	81

Índice de figuras

Figura 2.1.1. Procesos de producción de hidrógeno asociados a las distintas fuentes primarias.	12
Figura 2.1.2. Fases en el proceso de reformado con vapor de agua y gas natural.	14
Figura 2.1.3. Fases en el proceso de gasificación de un combustible.	15
Figura 2.1.4. Electrólisis del agua.	16
Figura 2.2.1. Densidad volumétrica del hidrógeno comprimido en función de la presión del gas. Se incluyen los casos de hidrógeno líquido y del gas ideal. (Obtenido de (Li <i>et al.</i> 2016)).	19
Figura 2.2.2. Formación de una monocapa sobre la superficie del material adsorbente.	21
Figura 2.2.3. Formación de una multicapa sobre la superficie del material adsorbente.	22
Figura 3.1.1. Esquema de una celda de combustible de hidrógeno.	26
Figura 3.2.1. Hidrogeneras disponibles en España.	31
Figura 3.2.2. Hidrogeneras en Japón, Alemania y Francia.	32
Figura 4.4.1. Estructura molecular del HPB-PIM. (Obtenido de (Short <i>et al.</i> 2011)).	39
Figura 4.4.2. Diferentes perspectivas del monómero HPB.	40
Figura 4.4.3. Paquete de polímeros HPB-PIM.	40
Figura 4.5.1. Síntesis del monómero TMN-Trip. (Obtenido de (Rose <i>et al.</i> 2017)).	41
Figura 4.5.3. Diferentes perspectivas del monómero TMN-Trip.	42
Figura 4.5.4. Estructura molecular del monómero TMN-Trip junto con el añadido CN necesario para encajar las cadenas y formar el paquete de polímeros (obtenido de (Rose <i>et al.</i> 2017)).	42
Figura 4.5.6. Diferentes perspectivas del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.	43
Figura 4.5.7. Cadena formada por cuatro monómeros TMN-Trip.	43
Figura 4.5.8. Paquete de polímeros PIM-TMN-Trip.	43
Figura 4.5.9. En rojo, las isothermas de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N_2 a 77 K para el PIM-TMN-Trip. En azul, las del PIM-TMN-SBI. (Obtenido de (Rose <i>et al.</i> 2017)).	44

Figura 4.5.1	Distribución del tamaño del poro calculado mediante el método de Horvath-Kawazoe a partir de los datos de adsorción de N_2 a bajas presiones. Las curvas sombreadas se corresponden con los datos simulados, siendo las punteadas los experimentales La curva negra representa la distribución del tamaño de los poros para el PTMSP (polímero ultrapermeable (Budd, McKeown <i>et al.</i> 2005)) . (Obtenido de (Rose <i>et al.</i> 2017)).	44
Figura 4.6.1.	Representación esquemática de la síntesis del PIM-1. (Obtenido de (McKeown 2012)).	45
Figura 4.6.3.	Diferentes perspectivas del monómero PIM-1.	46
Figura 4.6.4.	Visión frontal de la cadena de 7 monómeros del PIM-1.	46
Figura 4.6.5.	Visión en perspectiva de la cadena de 7 monómeros del PIM-1.	47
Figura 4.6.6.	Paquete de polímeros obtenido mediante repetición aleatoria de cadenas del PIM-1.	47
Figura 4.7.1.	Estructura molecular de los PIMs. (Obtenido de (Budd, Butler <i>et al.</i> 2007)).	48
Figura 4.7.2.	Isotermas de adsorción gravimétrica de H_2 a 77 K para un MOF con poros de gran tamaño (\circ , superficie BET 930 m^2/g), HCP (\square , superficie BET 1466 m^2/g) y carbono activado (\diamond , superficie BET 1348 m^2/g). (Obtenido de (Lee <i>et al.</i> 2006)). Los símbolos rellenos y vacíos hacen referencia a experimentos distintos, en distintos rangos de presiones relativas.	49
Figura 4.7.3.	Isotermas de adsorción y desorción de hidrógeno para distintos polímeros y T=77 K.	50
Figura 4.7.4.	Distribución en el tamaño de los pros de los diferentes polímeros.	51
Figura 6.2.1.	Capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K.	65
Figura 6.2.2.	Comparación entre la capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K	65
Figura 6.2.3.	Capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.	66
Figura 6.2.4.	Comparación entre la capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.	66
Figura 6.2.5.	Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del HPB-PIM a 298.15 K.	67
Figura 6.2.6.	Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del HPB-PIM a 77 K.	67
Figura 6.2.7.	Capacidad gravimétrica del polímero PIM-TMN-Trip a 298.15 K.	68
Figura 6.2.8.	Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del PIM-TMN-Trip a 77 K.	68
Figura 6.2.9.	Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del PIM-TMN-Trip a 77 K.	69
Figura 6.2.10	Comparación entre los resultados experimentales y los teóricos de la capacidad gravimétrica de hidrógeno del PIM-1 a 298.15 K.	70
Figura 6.2.11	Comparación entre los resultados experimentales y los teóricos de la capacidad gravimétrica del PIM-1 a 77 K.	70
Figura 6.2.12	Comparación de las capacidades gravimétricas obtenidas y capacidades gravimétricas aproximadas.	71

Figura 6.2.13 Comparación de los resultados teóricos de la capacidad gravimétrica de los polímeros a 77 K.	72
Figura 6.3.1. Densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K.	73
Figura 6.3.2. Comparación entre la densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K.	74
Figura 6.3.3. Densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.	74
Figura 6.3.4. Comparación entre la densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.	75
Figura 6.3.5. Comparación de la densidad volumétrica del HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1 a 298.15 K.	76
Figura 6.3.6. Comparación de la densidad volumétrica del HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1 a 77 K.	76
Figura 6.4.1. Comparación de la capacidad gravimétrica obtenida y la capacidad gravimétrica aproximada.	79
Figura 6.4.2. Capacidad volumétrica en función de $1/\sqrt{\rho_{PIM}}\rho_{PIM}$	80

Índice de tablas

Tabla 2.1. Balances energéticos de la reacción de electrólisis a 1 atm y diferentes temperaturas.	16
Tabla 2.2. Volumen necesario para almacenar 1kg de hidrógeno a 20°C en función de la presión.	20
Tabla 3.1. Características técnicas de distintos tipos de celdas de hidrógeno (Boudghene Stambouli <i>et al.</i> 2002).	27
Tabla 3.2. Objetivos futuros para el vehículo de hidrógeno (<i>Hydrogen Storage — Department of Energy s.f.</i>). $1\text{kg } H_2 \approx 1 \text{ gal gasoline equivalent or gge}$	30
Tabla 4.1. Información experimental sobre los polímeros estudiados.	38
Tabla 4.2. Superficie BET (m^2/g) y capacidad gravimétrica (%) de H_2 de algunos polímeros.	50
Tabla 5.1. Parámetros del potencial de Lennard Jones de los átomos y moléculas usados en las simulaciones de Monte Carlo.	60
Tabla 6.1. Resultados de los diferentes monómeros para el valor máximo de la presión en cada caso: 25 MPa para $T=298.15 \text{ K}$ y 15 MPa para $T=77 \text{ K}$	77
Tabla 6.2. Resultados de los diferentes polímeros para el valor máximo de la presión en cada caso: 25 MPa para $T=298.15 \text{ K}$ y 15 MPa para $T=77 \text{ K}$	77

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.

La industria energética se encuentra actualmente en el inicio de un nuevo ciclo en el que tecnologías de pequeña escala sustituyen a los grandes complejos industriales orientados a la producción en grandes cantidades. Los tres motivos fundamentales que impulsan la búsqueda de energías alternativas a los hidrocarburos pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Preocupación por el impacto ambiental causado por la quema de hidrocarburos.
- Búsqueda de una menor dependencia energética del extranjero.
- Escasez de hidrocarburos. Algunos geólogos prestigiosos plantean que el ritmo de incorporación de reservas de hidrocarburos está decayendo y que en unos 20 ó 30 años la capacidad de producción de petróleo habrá disminuido sustancialmente (Igoe 2005).

Una de las alternativas energéticas es el hidrógeno, orientado a la generación de electricidad en instalaciones pequeñas, el consumo local en edificaciones habitacionales y fábricas, o la transformación del automóvil en un vehículo movido por celdas de combustible, usando el hidrógeno como fuente de energía. Para este último propósito es necesario almacenar el hidrógeno necesario en el vehículo, de manera que éste disponga de cierta autonomía. El almacenamiento de hidrógeno líquido a bajas presiones o hidrógeno gas a altas presiones conlleva ciertos inconvenientes. Es por ello por lo que se ha impulsado el estudio de otros métodos para almacenar hidrógeno, como por ejemplo los materiales porosos. El almacenamiento de hidrógeno en este tipo de materiales mediante fisisorción resulta complicado como consecuencia de la débil interacción entre el gas y el material adsorbente. Hasta la fecha, destaca el uso de carbonos nanoporosos. Los materiales más adecuados para el almacenamiento de hidrógeno son los que presentan poros en el rango ultramicroporoso, ya que el hidrógeno es más fácilmente fisisorbido. Por ello, las investigaciones se centran actualmente en encontrar materiales formados por elementos ligeros con una alta concentración de ultramicroporos.

Los polímeros no se habían considerado hasta hace poco ya que la gran mayoría de éstos

ocupan el espacio de manera muy eficiente, por lo que no presentan microporos. Sin embargo, los llamados polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) no requieren de enlaces covalentes para disponer de microporos. Un PIM está formado por una red de vacíos intermoleculares conectados, formados como consecuencia de la forma y rigidez de sus componentes (Budd, Butler *et al.* 2007) (McKeown 2020). La ventaja de estos materiales sobre otros es que, puesto que no poseen una estructura fija, es posible introducir modificaciones que mejoren la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

En este trabajo, nos centraremos en el almacenamiento de hidrógeno en tres polímeros diferentes: PIM-1, PIM-TMN-Trip y HPB-PIM. La estructura del trabajo es la que se presenta a continuación: en el capítulo 2 se introduce el término de economía del hidrógeno y los motivos que frenan el desarrollo de éste como fuente de energía. Se abordarán temas relacionados con la producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno. En el capítulo 3 se muestran los principales usos del hidrógeno en la actualidad: la celda de hidrógeno y el vehículo de hidrógeno. Se explicará el funcionamiento de la celda de hidrógeno, así como los distintos tipos de ésta y sus beneficios y limitaciones. Con respecto al vehículo de hidrógeno, se analizarán las capacidades y limitaciones actuales de estos vehículos y se comparará la autonomía de éstos con la de los coches de gasolina. En el capítulo 4 se definen propiamente los polímeros de microporosidad intrínseca, estudiando su desarrollo y caracterización. Se detallan además los tres polímeros estudiados en este trabajo (HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1). Por último, en este capítulo se muestran también resultados experimentales encontrados en diversas fuentes sobre el almacenamiento de hidrógeno en los polímeros mencionados. A continuación, en el capítulo 5 se presentan los métodos de Monte Carlo, que son métodos estadísticos que se emplean fundamentalmente en la resolución de problemas con una gran incertidumbre en los datos de entrada o que tienen un elevado número de variables y ecuaciones. En particular, se presenta el algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis que será el empleado para realizar las simulaciones. Se introducirán también en este capítulo conceptos básicos de física estadística, como el conjunto macrocanónico, el término de energía potencial, la ecuación de estado empleada en los cálculos y el potencial químico. El capítulo 6 está destinado a la presentación y análisis de los resultados obtenidos en las simulaciones de almacenamiento de hidrógeno para dos temperaturas diferentes ($T=298.15$ K y $T=77$ K). Se presenta la metodología seguida y se discuten los resultados obtenidos en relación con las capacidades gravimétrica y volumétrica. Se compararán también los resultados que arrojan las simulaciones con experimentos hallados en la literatura. Por último, en el capítulo 7 se discuten las conclusiones y el trabajo futuro en relación con este proyecto.

CAPÍTULO 2

LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO.

El término economía del hidrógeno hace referencia a la nueva estructura del negocio energético y el sistema de relaciones técnico-económicas y sociales que se generarán como consecuencia del reemplazo gradual de los combustibles fósiles por el hidrógeno. Por tanto, no se trata exclusivamente de los aspectos económicos o financieros del uso del hidrógeno como combustible (Solano 2004), sino que engloba una transición hacia una economía más descentralizada y autosuficiente, favoreciendo así la disminución del desequilibrio geopolítico provocado por la concertación de reservas de recursos fósiles en determinados lugares de la Tierra. El hidrógeno presente en la naturaleza puede ser el sustituto de los combustibles fósiles, en especial del petróleo. Sin embargo, esta revolución necesita de unas infraestructuras y una logística nuevas, tanto para su producción como para su almacenamiento y distribución.

El principal inconveniente del hidrógeno es que, pese a ser el elemento más abundante, básico y ligero del Universo, a diferencia del carbón, el gas natural o el petróleo, no existe en grandes cantidades en la naturaleza en una forma aprovechable. No obstante, puede ser almacenado en una celda o pila de combustible y sus aplicaciones comerciales parecen infinitas: coches y autobuses no contaminantes, sistemas energéticos de alta eficiencia e incluso teléfonos móviles con una pila de combustible en las baterías que se recargarían inyectando alcohol.

Gracias al uso del hidrógeno, puede surgir una nueva red energética en la que el usuario final sea también productor. Esto se conoce como generación distribuida (Solano 2004). Por todas estas cualidades, el hidrógeno y su tecnología se están convirtiendo en la gran apuesta del futuro y en los protagonistas del presente en el ámbito de I+D.

En la primera sección de este capítulo, 2.1, se introducen diferentes técnicas de producción de hidrógeno: los procesos de conversión química, termólisis, electrolisis, fermentación o procesos fotolíticos. A continuación, en la sección 2.2 se introducen diferentes métodos para almacenar hidrógeno en estado gas, líquido y sólido. Por último, en la sección 2.3 se habla sobre diferentes formas de transportar el hidrógeno.

2.1. Producción de hidrógeno.

El hidrógeno, a diferencia del carbón, el petróleo o el gas natural, no es una fuente primaria de energía, sino que se trata de un portador energético. Por tanto, al igual que sucede con la electricidad, debe ser generado a partir de otras fuentes de energía tales como los combustibles fósiles, la energía nuclear o la energía renovable. Diremos por tanto que se trata de un *vector energético*. Existen diversos métodos orientados a la producción de hidrógeno que difieren significativamente unos de otros en términos de la materia prima contenedora, el proceso de producción en sí mismo o el desarrollo tecnológico de éste. En la actualidad, se estima que se generan aproximadamente unas 41 millones de toneladas de hidrógeno en el mundo, lo que corresponde a 5000 TJ, que supone 11 ppm del consumo mundial de energía primaria en 2006 (Pino Priego 2009). A pesar de los bajos costes de producción y el buen rendimiento, el principal inconveniente que presentan los métodos de producción de hidrógeno industrial es la emisión de gases de efecto invernadero. En la actualidad, el 96 % de las fuentes a partir de las cuales se obtiene hidrógeno son fuentes no renovables, siendo el 4 % restante correspondiente a procesos de electrolisis. Se estima que las técnicas termoquímicas o electrolíticas para producir hidrógeno tienen una eficiencia de 60 % -70 % (Berry *et al.* 2006).

La Figura 2.1.1 muestra las distintas fuentes empleadas para la producción de hidrógeno, así como los procesos tecnológicos involucrados en cada caso.

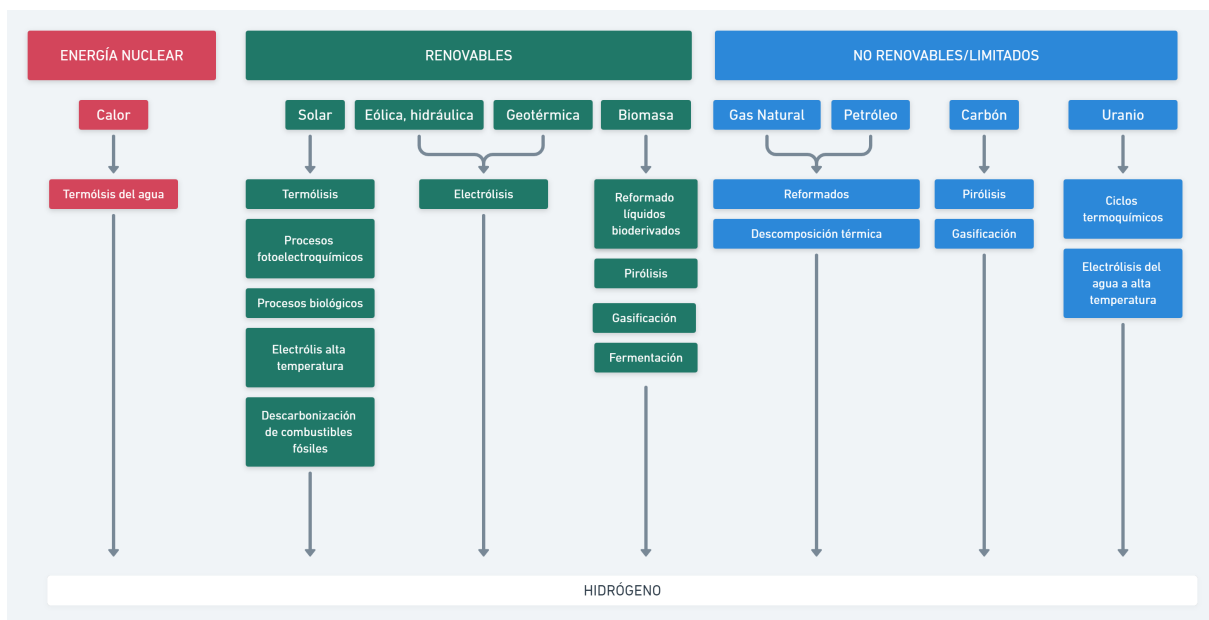


Figura 2.1.1: Procesos de producción de hidrógeno asociados a las distintas fuentes primarias.

Una forma habitual de clasificar los procesos de producción es atendiendo a la naturaleza de estos. De esta manera, se distingue entre:

- Procesos de conversión química: Reformado, Gasificación y Pirólisis.

- Procesos termolíticos.
- Procesos electrolíticos: Electrólisis.
- Procesos biológicos: Fermentación (alcohólica y anaeróbica).
- Procesos fotolíticos: Foelectrólisis, Fotobiólisis y Fotocatálisis.

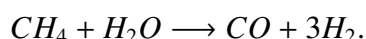
2.1.1. Procesos de conversión química.

Los procesos de conversión química pueden aplicarse a combustibles fósiles, como el carbón o los hidrocarburos, o a fuentes renovables, como la biomasa. Entre los más comunes destacan el reformado, la pirólisis y la gasificación.

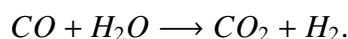
2.1.1.1. Reformado.

Estos procesos son los más empleados en la actualidad. Pueden clasificarse en procesos endotérmicos y exotérmicos. Los primeros requieren un aporte externo de energía, como el reformado con vapor de agua, mientras que los segundos liberan calor en la reacción, como es el caso de la oxidación parcial. En el caso del reformado autotérmico se produce una combinación de los dos procesos, por lo que el balance neto de calor es nulo.

- **Reformado con vapor de agua:** Se aplica generalmente a hidrocarburos y alcoholes, siendo el gas natural el más empleado. El proceso consta de tres fases, mostradas en la Figura 2.1.2. En la primera fase tiene lugar la reacción de reformado propiamente dicha, que posee una entalpía de reacción estándar de 206,14 kJ/mol, por lo que es endotérmica.



Se produce a temperaturas alrededor de 900°C en unos tubos a través de los cuales circulan el metano y el vapor de agua. Los tubos están contenidos en un horno cuya temperatura se mantiene en torno a los 960°C. A la salida del reformador, el gas se dirige hacia la unidad de desplazamiento de CO, donde tiene lugar la siguiente reacción:



La entalpía asociada a dicha reacción es de -41,17 kJ/mol, siendo por tanto exotérmica. La cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no es suficiente para satisfacer totalmente la demanda de la reacción de reformado, por lo que parte del gas natural se emplea en los quemadores para mantener la temperatura de operación del reformador. El calor liberado en la reacción de desplazamiento se aprovecha para precalentar el gas natural a su entrada al reformador. El gas producido como consecuencia de las dos reacciones anteriores pasa por un condensador en el que se retira el vapor de agua y finalmente llega a la tercera fase del proceso, la de depuración. El gas que llega a esta unidad es rico en hidrógeno con dióxido de carbono, restos de agua, monóxido de carbono y metano. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción de donde se obtiene

hidrógeno con una pureza de 99.99 % (Pino Priego 2009). El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80 % (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido).

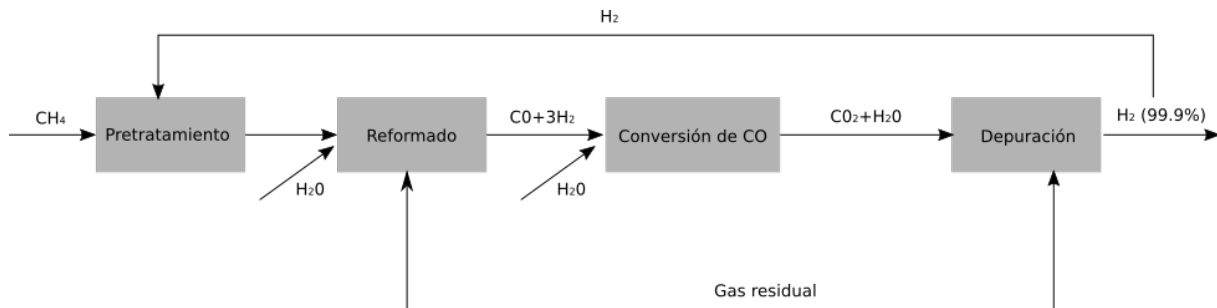
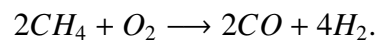


Figura 2.1.2: Fases en el proceso de reformado con vapor de agua y gas natural.

- **Oxidación parcial:** Dicho proceso consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo, gas natural, de manera que tras la oxidación del carbono, queda libre el hidrógeno.



Se trata de una reacción exotérmica, con una entalpía estándar de reacción de -36 kJ/mol. Este proceso ocurre a temperaturas superiores a 800 °C. El inconveniente que presenta es que la elevada presencia de monóxido de carbono en el gas obtenido puede dar lugar a la deposición de carbonilla, que puede inhibir la continuación del proceso si se deposita sobre los catalizadores. Con el fin de evitar esto, es posible eliminar el monóxido de carbono o bien oxidándolo o desplazándolo con agua. La eficiencia del proceso es de alrededor del 70 % en grandes producciones industriales.

- **Reformado autotérmico:** Este método combina los dos anteriores para lograr un balance de calor neto, de modo que el calor liberado en el último es aprovechado por el primero. Tiene una eficiencia del 70 %, similar al proceso de oxidación parcial.

2.1.1.2. Pirólisis.

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa, generalmente) mediante la acción de calor en ausencia de oxígeno. Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible empleado, de la temperatura y presión de la operación y de los tiempos de permanencia del material en la unidad. Los productos que se pueden obtener son:

- Gases compuestos por hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono e hidrocarburos.
- Líquidos hidrocarbonados.
- Residuos carbonosos, también llamado coque.

2.1.1.3. Gasificación.

El proceso de gasificación se basa en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano en proporciones diversas. La Figura 2.1.3 muestra las fases en el proceso gasificación. La temperatura del proceso oscila entre 700 °C y 1.500 °C. Este proceso puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón. Mediante el uso de oxígeno y vapor de agua se obtiene un gas de síntesis (formado por hidrógeno y monóxido de carbono) que puede ser empleado, además de para producir hidrógeno, para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina. El gas obtenido tras el proceso de gasificación se somete a una reacción de desplazamiento con lo que se llega a una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono. Éste último es separado para finalmente purificar el hidrógeno dejándolo con una concentración del 99.99 % (Pino Priego 2009).

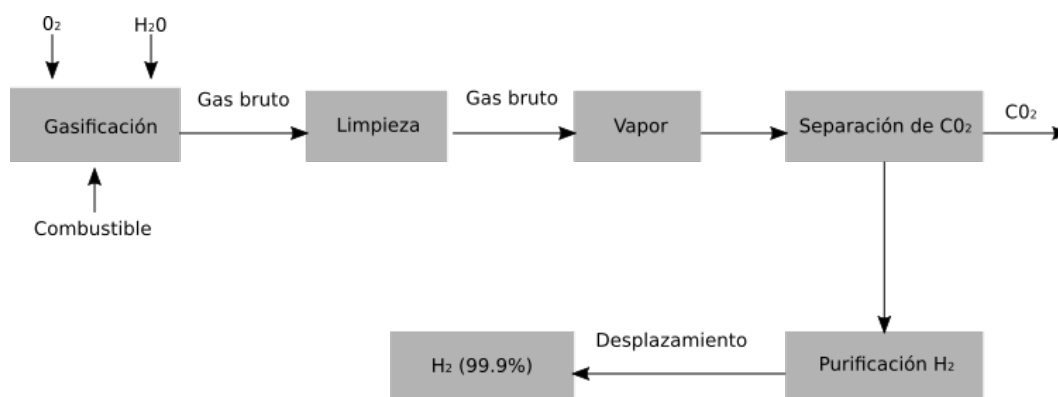


Figura 2.1.3: Fases en el proceso de gasificación de un combustible.

2.1.2. Procesos termolíticos.

Los procesos de termólisis se basan en la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga, ya sea un hidrocarburo o agua, mediante la aplicación de calor. De acuerdo con esta definición, los procesos descritos en la sección anterior podrían entenderse también como procesos de termólisis. No obstante, la diferencia entre unos y otros radica en la fuente de calor empleada. En los procesos de conversión química el calor procede de la combustión de la materia prima mientras que en los procesos de termólisis, el calor procede de una fuente externa. De acuerdo con la temperatura del proceso, distinguimos tres clases de procesos termolíticos (Pino Priego 2009):

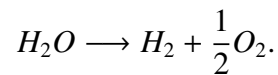
- **Clase I:** Son procesos que se desarrollan a temperaturas inferiores a los 1000 K. En este grupo se encuentran los procesos termoquímicos de temperaturas moderadas, como son los ciclos de la familia del azufre.
- **Clase II:** A este grupo pertenecen aquellos procesos cuya temperatura se encuentra entre los 1000 K y los 2500 K. Son los denominados ciclos de temperaturas elevadas, como por ejemplo, la reducción de óxidos metálicos. Dentro de este grupo incluiríamos los procesos de descarbonización de combustibles fósiles descritos en

la sección anterior (pirólisis, reformado), así como la gasificación, siendo el aporte de calor procedente de una fuente externa, como la solar o la nuclear de alta temperatura.

- **Clase III:** Se trata de procesos que requieren de temperaturas superiores a los 2500 K para su funcionamiento, como la termólisis directa del agua. Se trata por tanto de un proceso inabordable en la práctica.

2.1.3. Procesos electrolíticos.

La electrólisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica (Pino Priego 2009). La reacción asociada a este proceso es la siguiente:



En la Tabla 2.1 se recogen los balances energéticos asociados a la reacción de electrólisis a 1 atm y a diferentes temperaturas. (Datos obtenidos de (Pino Priego 2009)).

Temperatura (°C)	Δh (kJ/mol)	$T\Delta S$ (kJ/mol)	Δg (kJ/mol)
25	286,43	48,72	237,75
1000	249,87	72,17	177,66

Tabla 2.1: Balances energéticos de la reacción de electrólisis a 1 atm y diferentes temperaturas.

Observamos que a temperatura ambiente no resulta un proceso de gran interés, ya que la energía necesaria para disociar un mol de agua líquida obteniendo un mol de H_2 es de 237.75 kJ. Puesto que el poder calorífico inferior del hidrógeno es de 241,82 kJ/mol, tan solo se producen 1.02 kJ de hidrógeno por cada kJ de energía consumida. Sin embargo, cuando la reacción transcurre a 1000 °C usando vapor de agua, es posible producir 1.36 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido.

Podemos por tanto distinguir entre dos métodos para llevar a cabo la electrólisis:

- **Electrólisis a baja temperatura:** Como hemos visto a partir de los datos anteriores, el consumo eléctrico es muy elevado, siendo del orden de la energía contenida en el hidrógeno producido.
- **Electrólisis a alta temperatura:** Pese a requerir de un elevado consumo de electricidad, éste comienza a ser aceptable. Es necesario disponer de vapor de agua y de una fuente de calor a elevada temperatura.

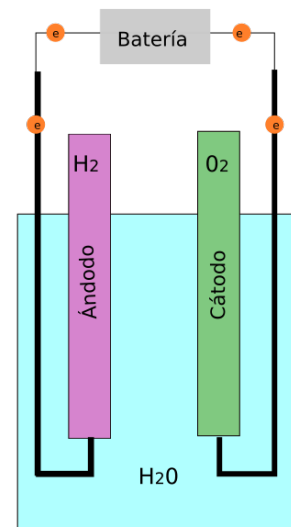


Figura 2.1.4: Electrólisis del agua.

2.1.4. Procesos biológicos.

Este tipo de proceso requieren del uso de biomasa. Pueden clasificarse en dos grupos: fermentación alcohólica y fermentación anaeróbica.

2.1.4.1. Fermentación alcohólica.

Es posible obtener etanol por fermentación a partir de la energía solar que almacenan las plantas en forma de hidratos de carbono simples o complejos. Este etanol puede usarse luego en otros procesos que permitan separar el H_2 . Este proceso se divide en las siguientes fases:

- Pretratamiento de la biomasa. Incluye los tratamientos previos a la fermentación para favorecer dicho proceso, como por ejemplo, procesos de pulverización o molienda.
- Hidrólisis. Consiste en la transformación de moléculas complejas en otras más sencillas mediante la acción de enzimas o reactivos químicos.
- Fermentación. En esta fase los azúcares son transformados en etanol gracias a la acción de levaduras. La concentración final de etanol obtenida ronda el 14 % (Pino Priego 2009).
- Separación y purificación. El etanol se destila con el objetivo de obtener una mayor concentración. Tras esta fase, puede lograrse una concentración del 96 % con una única destilación, y puede llegarse al 99,5 % si se realiza una destilación adicional.

2.1.4.2. Fermentación Anaeróbica.

Se trata de un proceso de fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce una mezcla de gases, entre los que predominan el metano y el dióxido de carbono, conocida como biogás, y una suspensión acuosa o lodo que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa. Para producir biogás se emplea biomasa residual con un elevado contenido de humedad (purines ganaderos y lodos de depuradoras de agua residuales). Este proceso no está muy desarrollado ya que en la actualidad no se conocen con detalle la química y microbiología involucradas. Entre los factores determinantes en el proceso se incluyen la temperatura, siendo el rendimiento óptimo a 35°C, la acidez, con mejores resultados para pH entre 6,6 y 7,6, el contenido en sólidos, existencia de nutrientes para las bacterias y la ausencia de inhibidores del proceso, como pueden ser el amoníaco, detergentes o pesticidas. A través del proceso de fermentación se obtiene un biogás con un contenido en metano de entorno al 60 %, que puede ser tratado mediante procesos de reformado para obtener hidrógeno.

2.1.5. Procesos fotolíticos.

Consisten en la utilización de energía solar para llevar a cabo la hidrólisis del agua. En la actualidad, se están desarrollando dos alternativas:

- **Procesos fotobiológicos:** Algunos microorganismos, como las algas verdes, las bacterias fotosintéticas y las bacterias de fermentación oscura, pueden actuar como catalizadores biológicos produciendo hidrógeno a partir de agua y enzimas.
- **Procesos electroquímicos:** Se emplea luz solar para lograr la electrólisis del agua mediante el uso de semiconductores especializados. La principal ventaja de este proceso es que los costes pueden reducirse significativamente y presenta una eficiencia un 30 % mayor que la electrólisis realizada con células fotovoltaicas.

2.2. Almacenamiento de hidrógeno.

Como consecuencia de su baja densidad (0.0899 g/L), el hidrógeno es un gas difícil de almacenar. En la actualidad se están desarrollando diferentes técnicas para su almacenamiento. Sin embargo, el inconveniente que estas presentan está relacionado con el peso, volumen o coste de dichos sistemas, que limitan el uso de hidrógeno como fuente de energía en determinadas aplicaciones, como por ejemplo, los teléfonos móviles. En el ámbito automovilístico, el objetivo es poder almacenar hasta 5 kg de hidrógeno, lo cual equivale a una autonomía de unos 500 Km en un vehículo con pila de combustible, y que la densidad del almacenamiento pueda alcanzar en torno al 5 % en peso. Es necesario además que el hidrógeno se libere a temperaturas entre 80 y 150 °C, que el tiempo y la energía necesaria para el llenado sean pequeños y que el coste del tanque sea asequible para el consumidor.

2.2.1. Tanques de almacenamiento de hidrógeno a alta presión.

El método más empleado para el almacenamiento de hidrógeno gas es a presión en botellas convencionales de acero o tanques ligeros de fibra de carbono, pudiendo operar a presiones de 350 bar (Carpetis 1988). En la actualidad, se han desarrollado nuevos tanques capaces de soportar hasta 80 MPa de presión, alcanzando así el hidrógeno una capacidad volumétrica de 36 kg/m³, que se corresponde con la mitad de su capacidad en estado líquido en su punto normal de ebullición (Züttel 2004).

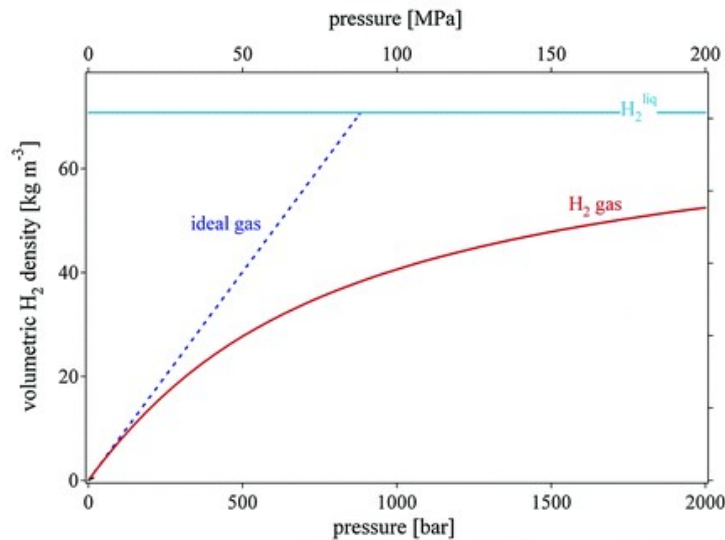


Figura 2.2.1: Densidad volumétrica del hidrógeno comprimido en función de la presión del gas. Se incluyen los casos de hidrógeno líquido y del gas ideal. (Obtenido de (Li *et al.* 2016)).

A medida que aumenta la presión, la densidad gravimétrica del hidrógeno disminuye como consecuencia del mayor grosor de las paredes del tanque. En la Figura 2.2.1 se representa la densidad volumétrica en función de la presión. Observamos como ésta aumenta con la presión hasta alcanzar un máximo en torno a los 1000 bar, dependiendo del material empleado en el tanque cilíndrico.

En relación con las aplicaciones en el ámbito de la automoción, el almacenamiento a esta presión puede ser suficiente para vehículos de grandes dimensiones, como los autobuses. Para turismos se está estudiando la posibilidad de trabajar con presiones más elevadas que permitan reducir las dimensiones del tanque (se necesitaría lograr presiones de entorno a 700 bar).

Los aspectos relacionados con la seguridad de estos sistemas son un punto clave en su desarrollo e implementación. Por otro lado, el coste involucrado en estos sistemas es también un factor importante, ya que hay que tener en cuenta el elevado coste de los tanques de almacenamiento, así como la penalización energética que supone la compresión hasta estos niveles. El principal problema que supone el almacenamiento de hidrógeno en tanques a alta presión es el peso de estos depósitos. Por ello, se han desarrollado tanques ligeros a base de materiales compuestos que cuentan con tres capas:

- Una capa interna hecha de un polímero plástico a base de nailon con una baja permeabilidad al hidrógeno.
- Una capa intermedia de resina epoxi con fibra de carbono que da la rigidez estructural al depósito.
- Una coraza externa fabricada con un material compuesto a base de fibra de vidrio para proteger al depósito de posibles abrasiones y daños mecánicos.

El objetivo que la industria se ha propuesto es la construcción de un cilindro capaz de soportar una presión de 70 MPa con una masa de 110 kg, resultando en un almacenamiento gravimétrico con una densidad de 6 % en masa y una densidad de almacenamiento volumétrico de 30 kg/m³ (Züttel 2004). En la Tabla 2.2 se muestra el volumen que debería tener un tanque para almacenar 1kg de hidrógeno a 20°C en función de la presión.

Presión (MPa)	0.101325	200	350	700
Volumen (L)	11934	68.4	42.7	25.7

Tabla 2.2: Volumen necesario para almacenar 1kg de hidrógeno a 20°C en función de la presión.

2.2.2. Almacenamiento en microesferas de vidrio.

Se trata de un método alternativo al almacenamiento de hidrógeno gas en tanques a altas presiones y se emplea fundamentalmente en aplicaciones de automoción. El hidrógeno se introduce en los huecos de las microesferas aprovechando la permeabilidad de éste a altas presiones (350-700 bar) y temperaturas en torno a los 300°C. Una vez realizada la carga, el sistema se enfría hasta temperatura ambiente de forma que el gas queda retenido en las microesferas. Para poder usarse, es necesario calentar las microesferas a 200°C-300°C de forma que el hidrógeno sea liberado de manera controlada y poder así alimentar el motor o pila de combustible. Los principales inconvenientes de esta técnica son la baja densidad volumétrica y las altas presiones de llenado, además de las altas temperaturas necesarias para la liberación del hidrógeno (la pila de combustible tipo PEM usada en vehículos opera a unos 70°C). Sin embargo, destaca por la seguridad del método, pues el hidrógeno se almacena a bajas presiones.

2.2.3. Almacenamiento de hidrógeno líquido.

El hidrógeno líquido se almacena en tanques criogénicos a 21,2 K y presión ambiental, por lo que es necesario un gran aporte energético para licuarlo. Además, es necesario emplear unos depósitos fuertemente aislados para conservar las bajas temperaturas. La densidad volumétrica del hidrógeno líquido es de 70,8 kg/m³ (Züttel 2004), ligeramente superior a la del hidrógeno sólido, con un valor de 70,6 kg/m³. Por tanto, este método permite almacenar cantidades relativamente grandes de hidrógeno. No obstante, no es posible almacenar el hidrógeno durante largos periodos de tiempo debido al elevado coste que supone mantener el hidrógeno en estado líquido, además de las pérdidas que se producen.

El principal inconveniente del hidrógeno criogénico es que el proceso de licuación de dicho elemento requiere un gran aporte energético. Inicialmente, el gas se comprime y se enfría hasta los 78 K utilizando nitrógeno líquido. Mediante elevadas presiones es posible realizar un segundo enfriamiento mediante la expansión en una turbina. Es necesario tener en cuenta que la molécula de hidrógeno puede presentarse en dos formas según la orientación de los espines de los electrones:

- $I=0$ (espín antiparalelo): son las moléculas de para-hidrógeno.
- $I=1$ (espín paralelo): reciben el nombre de moléculas de orto-hidrógeno.

A temperatura ambiente, el hidrógeno contiene un 25 % de para-hidrógeno y un 75 % de orto-hidrógeno. Estas formas de hidrógeno tienen energías diferentes, y por tanto presentan distintas propiedades. Para obtener hidrógeno criogénico es necesario emplear un procedimiento adicional para transformar las moléculas de orto-hidrógeno en moléculas de para-hidrógeno. Se trata de un proceso exotérmico, por lo que si se produjese de forma natural, tendría lugar la evaporación del líquido. Se estima que la energía requerida para licuar el hidrógeno se corresponde con un 40 % del poder calorífico de este elemento.

2.2.4. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos.

Una posible forma de evitar los inconvenientes derivados del almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido o licuado es utilizar materiales que sean capaces de adsorber y desorber grandes cantidades de este gas. Es importante resaltar la diferencia entre *adsorber* y *absorber*. En el primer caso, las moléculas de hidrógeno (adsorbato) son capturadas y retenidas en la superficie del material (adsorbente), mientras que en el segundo caso se produce una adhesión al material. Es decir, las moléculas penetran en la superficie y se integran en la estructura de éste.

En este sentido, distinguimos dos mecanismos que permiten almacenar el hidrógeno en este tipo de materiales: la fisisorción del hidrógeno molecular en un cierto compuesto, y la quimisorción, que implica la disociación de las moléculas de hidrógeno en átomos que se enlazan químicamente, bien integrándose en la red de un metal o de una aleación, o bien mediante la formación de un nuevo compuesto químico.

- **Quimisorción:** En este proceso las moléculas de hidrógeno se disocian para ser adsorbidas sobre el material y mantenerse unidas a él formando un enlace químico fuerte, con una energía de enlace de 100 a 500 kJ/mol. El proceso llega a su fin cuando se forma una monocapa sobre la superficie (Figura 2.2.2). Sin embargo, aunque solo es posible tener una capa quimisorbida sobre la superficie, también puede producirse una adsorción física de nuevas capas sobre la primera.

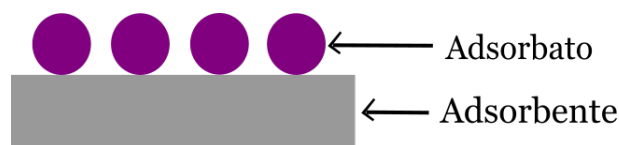
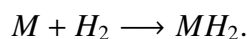


Figura 2.2.2: Formación de una monocapa sobre la superficie del material adsorbente.

Puesto que el proceso de quimisorción implica la rotura y creación de enlaces, la molécula que es disociada y posteriormente quimisorbida no conserva la misma configuración electrónica que en su estado gaseoso. Un claro ejemplo de esto lo constituyen los hidruros metálicos. Diversos metales y aleaciones como las de magnesio, titanio, hierro, manganeso, níquel o cromo forman hidruros metálicos cuando

se encuentran en presencia de hidrógeno a través de la siguiente reacción:



Las reacciones son reversibles en condiciones adecuadas de presión y temperatura y, por tanto, una determinada masa metálica puede ser cargada y descargada un número prácticamente ilimitado de veces y se puede utilizar como depósito de almacenamiento sólido de hidrógeno. Es posible liberar el hidrógeno almacenado mediante la aplicación de calor, por ejemplo, a través del calentamiento del tanque y reduciendo la presión. De hecho, el calor residual generado por la propia pila de combustible es suficiente para liberar el hidrógeno de la red de los hidruros metálicos de baja temperatura. Si bien, no se libera de una forma instantánea.

Los átomos de hidrógeno se empaquetan dentro de la estructura metálica, logrando así una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno que con hidrógeno gas. El inconveniente que presentan estos métodos de almacenamiento es que los metales son pesados por sí solos, lo cual puede limitar su uso dependiendo de si el peso es un factor determinante.

- **Fisorción:** Este método de almacenamiento se da en sólidos porosos en los que el hidrógeno se adsorbe molecularmente sobre la superficie por medio de fuerzas de Van der Waals. En este caso, la molécula fisorbida conserva su identidad ya que la energía no es lo suficientemente grande para poder romper el enlace químico, aunque es probable que su geometría pudiera quedar distorsionada. La adsorción se lleva a cabo en multicapas, tal y como se muestra en la Figura 2.2.3. En la primera capa la entalpía de adsorción está determinada por las fuerzas existentes entre adsorbente y adsorbato mientras que para el resto de capas depende de las interacciones entre adsorbato y adsorbato.

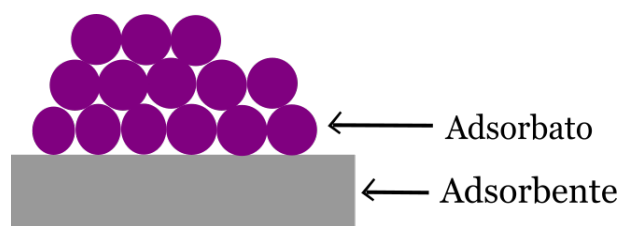


Figura 2.2.3: Formación de una multicapa sobre la superficie del material adsorbente.

Los materiales carbonosos son en la actualidad potenciales candidatos para la adsorción de hidrógeno. Los nanotubos de carbono están formados por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica. Gracias a su alta capacidad de adsorción, las nanoestructuras de carbono se presentan como las más eficientes en términos de su capacidad de almacenamiento en comparación con el grafito de gran área superficial. Este sistema puede permitir almacenar densidades iguales al doble que las que actualmente se obtienen con tanques de hidrógeno líquido. No obstante, diversos experimentos realizados con nanotubos de carbono han puesto de manifiesto que el almacenamiento de hidrógeno en estos sistemas

es posible únicamente a temperaturas extremadamente bajas (inferiores a -196 °C). Además, cuando la muestra se deja a temperatura ambiente, se evapora la mayor parte del hidrógeno.

En cualquier caso, el almacenamiento de hidrógeno en sólidos puede aumentar la densidad volumétrica del hidrógeno así como reducir la presión necesaria para operar en función de la cantidad de hidrógeno almacenado. Con el paso de los años se han desarrollado numerosos materiales capaces de almacenar hidrógeno, sobretodo a través de fisisorción. Puesto que la capacidad de un material de adsorber hidrógeno aumenta con la superficie de éste, destaca el uso de materiales porosos como las zeolitas, carbonos, MOFs, o los polímeros de microporosidad intrínseca, que serán el objeto de estudio de este trabajo. Algunos estudios han demostrado que, aunque es importante que los materiales tengan poros suficientemente grandes, el tamaño de éstos debe ser modificado para maximizar la cantidad de hidrógeno almacenado. En este sentido, los nanoporos permiten un almacenamiento de hidrógeno más estable ya que las moléculas de hidrógeno pueden interactuar con las paredes opuestas del poro. Por tanto aumentar el tamaño del poro puede resultar en una disminución de la capacidad de adsorción de hidrógeno. Esto se debe a que si los poros son demasiado grandes, hay espacios vacíos que no son utilizados por lo que disminuye la capacidad volumétrica del material. Esto hace que los materiales microporosos (poros menores de 2nm) con una gran superficie y densidades bajas sean ideales para el almacenamiento de hidrógeno.

2.3. Transporte de hidrógeno.

2.3.1. Transporte de hidrógeno gas.

Como hemos visto en la sección anterior, el hidrógeno gas suele ir comprimido en depósitos entre 200-700 bar. Estos depósitos se pueden transportar en camiones, ferrocarril o barco. El inconveniente que presenta el transporte por carretera de hidrógeno gas es el elevado coste en relación con el bajo volumen de hidrógeno que transportan y las distancias que han de recorrerse. Por este motivo, cuando las distancias superan los 1000 km es habitual licuar el hidrógeno y emplear camiones criogénicos para su transporte. Se estima que los camiones que transportan hidrógeno gaseoso entregan un 80 % de su contenido, siendo el 20 % restante devuelto a la planta de gas (Bossel *et al.* s.f.). En la actualidad, un camión de unas 40 toneladas puede transportar en torno a 26 toneladas de metanol y 20 toneladas de propano. A 200 bar de presión, la cantidad de metano que puede transportar es de 4 toneladas, de las cuales 3,2 son entregadas. A esta misma presión, la cantidad de hidrógeno transportada es de tan solo 320 kg, de los cuales tan solo 288 kg son entregados. Esto es consecuencia directa de la baja densidad volumétrica del hidrógeno en relación con otros combustibles, así como del peso y dimensiones de los tanques destinados a su almacenamiento.

Por otro lado, se han desarrollado gaseoductos para permitir el transporte de hidrógeno, aunque la longitud de éstos es limitada. Por ejemplo, Air Liquide opera una línea red de transporte de 879 Km situada en Bélgica, Holanda y Francia. Air Products y Praxair

operan líneas de transporte en Estados Unidos con unas longitudes totales de unos 175 y 275 km respectivamente (Pino Priego 2009). Los conductos existentes tienen un diámetro de 25-30 cm y operan a presiones de 10-20 bar. Debido a la menor densidad volumétrica del hidrógeno gas en comparación con el gas natural, es necesario emplear tuberías de mayor diámetro o una mayor presión para lograr el mismo suministro de energía. Se estima que a igualdad de capacidad energética de la línea de transporte, el coste de una línea de hidrógeno es seis veces superior al de una línea de gas natural.

2.3.2. Transporte de hidrógeno líquido.

Hemos visto que el proceso de licuación del hidrógeno es altamente energético. Además, los costes asociados a la licuación de este elemento son también muy elevados. Para el transporte de hidrógeno líquido, ya sea por carretera o por barco, es muy importante tener en cuenta las pérdidas causadas por la evaporación de éste, que pueden alcanzar unas cantidades entre el 0,2 % y el 0,4 % del hidrógeno líquido por día. En el caso del transporte marítimo, las pérdidas provocadas por la evaporación del hidrógeno podrían recuperarse si se usan como método de propulsión.

En relación con el transporte por carretera, vemos el siguiente ejemplo: el volumen útil que puede transportar un camión de grandes dimensiones es de entorno a 60 m³. En este volumen tan solo es posible almacenar 4,2 toneladas de hidrógeno líquido (su densidad volumétrica es de 70.6 kg/m³). Teniendo en cuenta el volumen que ocupa el tanque, dotado de aislamiento térmico, tan solo sería posible almacenar 2,1 toneladas de hidrógeno líquido neto. Esto hace que los costes asociados al transporte de hidrógeno líquido por carretera sean tan elevados.

CAPÍTULO 3

USOS DEL HIDRÓGENO.

En este capítulo se introducen los principales usos del hidrógeno en la actualidad: la celda de hidrógeno 3.1 y el vehículo de hidrógeno 3.2. En la sección 3.1.1 se discute el funcionamiento de la celda de hidrógeno, así como los distintos tipos de celdas de hidrógeno 3.1.2. Se muestran los beneficios y limitaciones de ésta 3.1.3 y posibles aplicaciones 3.1.4. En la sección 3.2 se comentarán también las principales diferencias entre el vehículo de hidrógeno y el coche eléctrico.

3.1. La celda de hidrógeno.

Desde el comienzo de la era industrial, el hidrógeno se ha empleado como materia prima en la producción de fertilizantes, tintes, drogas o plásticos. También ha sido frecuente su uso como material de ignición en soldadura así como para la obtención de combustibles líquidos sintéticos como el carbón. No obstante, estos usos implican un consumo muy pequeño en relación con el potencial uso energético.

3.1.1. Diseño y funcionamiento.

La principal modalidad tecnológica viable en la actualidad orientada al desarrollo de una economía basada en el hidrógeno es la celda de hidrógeno (El Azzeh *et al.* 2011), un dispositivo que convierte directamente energía química en eléctrica mediante la combinación del hidrógeno con oxígeno del aire, dejando como subproductos agua y calor. La reacción que se produce en las células de combustible es la opuesta a la electrólisis. Una celda de hidrógeno (Figura 3.1.1) consiste en dos placas metálicas cargadas de forma opuesta, entre las que se coloca un electrolito. El ánodo de la pila generalmente se recubre con un catalizador, como el platino. El hidrógeno es dirigido a través de este catalizador, que rompe el átomo en protones y electrones. Los protones obtenidos en la ruptura atraviesan la membrana y se dirigen hacia el cátodo, mientras que los electrones son dirigido

al circuito para generar energía eléctrica. Posteriormente, los iones H^+ que han llegado al cátodo cierran el circuito y se unen con el oxígeno del aire en la superficie del cátodo para dar lugar a vapor de agua. Una pila de combustible está formada por células de combustible individuales apiladas.

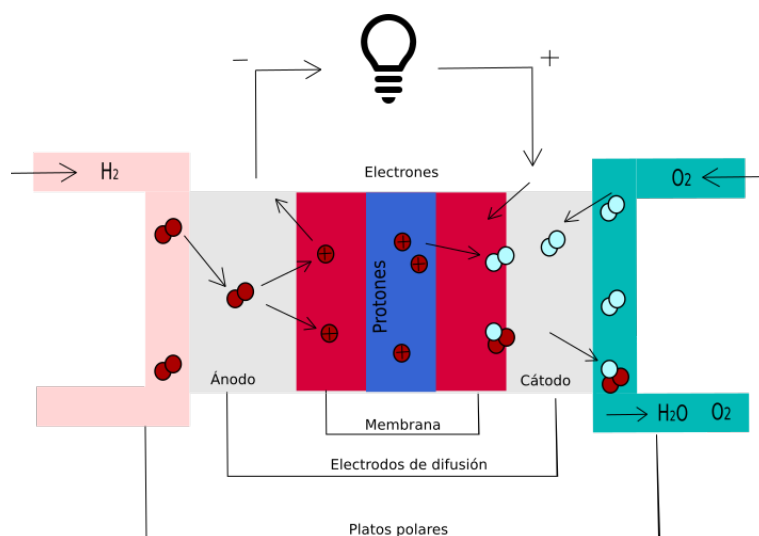


Figura 3.1.1: Esquema de una celda de combustible de hidrógeno.

La celda de hidrógeno está compuesta fundamentalmente de dos electrodos, el ánodo y el cátodo, el catalizador y un electrolito. El combustible empleado es también un elemento importante, aunque generalmente es convertido en hidrógeno. La función del electrodo, ya sea el ánodo o el cátodo, es permitir la reacción entre el reactante (hidrógeno u oxígeno) y el electrolito sin que dicho reactante se consuma por completo. Además, constituye el nexo de unión entre elementos que se encuentran en fases distintas: el combustible gaseoso, el electrolito, líquido o sólido, y el electrodo en sí mismo. El ánodo, que constituye el polo negativo de la pila, dispersa el hidrógeno gaseoso por la superficie del catalizador y se encarga de conducir los electrones hacia el circuito para generar así la corriente. El cátodo, que constituye el polo positivo, se encarga de distribuir el oxígeno por la superficie del catalizador y de recibir los electrones procedentes del circuito externo. Éstos se recombinan entonces con los iones de hidrógeno y con el oxígeno generando así H_2O . El catalizador se emplea con el objetivo de facilitar la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno y puede ser de distintos materiales según el tipo de celda. La naturaleza del electrolito, líquido o sólido, determina la temperatura a la que opera la celda, y evita que los electrodos entren en contacto. Además, permite que los iones pasen de un electrodo a otro. Puede ser un conductor de iones de oxígeno o conductor de iones de hidrógeno, y la única diferencia entre una celda y otra será el lado en el que se produce el agua.

3.1.2. Tipos de celdas de hidrógeno.

Podemos clasificar las celdas de hidrógeno en función de la temperatura a la que operan:

- Celdas de baja temperatura: son aquellas que operan a temperaturas que rondan los 80°C. Este tipo de celdas pueden utilizarse en viviendas y operaciones comerciales. En este tipo de celdas, todo el combustible debe convertirse en hidrógeno antes de ser introducido en la celda de hidrógeno.
- Celdas de alta temperatura: se emplean en aplicaciones industriales. Este tipo de celdas pueden tolerar ciertos niveles de contaminación en el hidrógeno que emplean gracias a las elevadas temperaturas de funcionamiento. Por tanto, es posible emplear gas natural o petróleo no reformado.

En la Tabla 3.1 se muestran distintos tipos de celdas de hidrógeno.

Tipo de celda	Electrolito	Temperatura (°C)	Combustible
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potasio (KOH)	50-200	Hidrógeno puro o hidracina
Metanol directo (DMF)	Polímero	60-200	Metanol líquido
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	160-210	Hidrógeno procedente de hidrocarburos y alcohol
Ácido sulfúrico (SAFC)	Ácido sulfúrico	80-90	Alcohol o hidrógeno impuro
Célula con membrana de intercambio de protones (PEMFC)	Polímero, membrana de intercambio de protones	50-80	Hidrógeno procedente de hidrocarburos o metanol
Carbonatos fundidos (MCFC)	Sal fundida	630-650	Hidrógeno, monóxido de carbón, gas natural, propano
Óxido sólido (SOFC)	Circonita y perovskita	600-1000	Gas natural o propano
Polímero sólido (SPFC)	Sulfonato de poliestireno	90	Hidrógeno

Tabla 3.1: Características técnicas de distintos tipos de celdas de hidrógeno (Boudghene Stambouli *et al.* 2002).

3.1.3. Beneficios y limitaciones.

Entre las ventajas de la celda de hidrógeno destacan las siguientes:

- Seguridad energética: se reduce el consumo de petróleo y se aumenta el suministro energético.
- Fiabilidad: al no disponer de partes móviles que pueden deteriorarse, es más fiable que un motor de combustión convencional.
- Producción constante de energía.

- Elección de combustible: permite seleccionar el tipo de combustible empleado para la obtención de hidrógeno, pudiendo ser gas natural, propano, metanol, gasolina.
- Libre de emisiones contaminantes: se trata de una fuente limpia de energía, capaz de eliminar 20000 kg de lluvia ácida y agentes contaminantes del entorno, así como reducir la emisión de dióxido de carbono en mas de dos millones de kg por año.
- Silenciosa: es posible instalarla en zonas cerradas y no es necesario emplear equipos de seguridad acústica en grandes plantas industriales.
- Alta eficiencia: es capaz de convertir hasta un 80 % del combustible disponible en electricidad. Las celdas de hidrógeno que emplean hidrógeno puro para su funcionamiento tienen una eficiencia de un 45 %, de modo que el 45 % de hidrógeno se convierte finalmente en energía eléctrica. No obstante, si se introduce un reformador para obtener hidrógeno a partir de otros combustibles esta eficiencia disminuye significativamente (El Azzeh *et al.* 2011).
- Durabilidad: la principal diferencia entre la pila de hidrógeno y una pila convencional es que estas últimas agotan los reactivos electroquímicos al generar la corriente mientras que las pilas de hidrógeno producen la electricidad utilizando la reacción entre el hidrógeno, que se renueva continuamente, y el oxígeno del aire, para producir agua liberando electrones.

A pesar de los avances logrados en los últimos años, existen inconvenientes que impiden el crecimiento de la celda de hidrógeno en el mercado:

- Coste: aunque el hidrógeno es una fuente muy abundante, sigue siendo muy costoso convertirlo en un combustible útil.
- Es inflamable.
- Es difícil de almacenar y transportar.

3.1.4. Aplicaciones de la celda de hidrógeno.

Entre las aplicaciones de las celdas de hidrógeno destacan las siguientes: plantas de generación fijas o estacionarias, plantas portátiles y automóviles.

- **Instalaciones estacionarias:** pese a que en la actualidad la atención está puesta en el uso de celdas de hidrógeno aplicadas a vehículos, hoy en día la mayoría de las celdas en uso están destinadas a aplicaciones estacionarias, en las que es posible obtener importantes mejoras de eficiencia y reducción de emisiones. Las celdas de combustible más empleadas en viviendas hasta la fecha son:
 - Célula con membrana de intercambio de protones (PEMFC).
 - Células alcalinas (AFC).
 - Células de ácido fosfórico (PAFC).
 - Células de carbonato fundido (MCFC).

- Células de óxido sólido (SOFC).
- **Equipos portátiles:** aunque originalmente las celdas de combustible fueron ideadas para su uso en plantas y vehículos, recientemente se ha comenzado a estudiar la posibilidad de crear unidades mucho más pequeñas. Las pequeñas celdas de combustible podrían reemplazar a las baterías en los equipos electrónicos portátiles. El límite superior de los generadores portátiles está actualmente en torno a los 5 kW debido al peso de la celda de combustible. La ventaja de las pilas de combustible es que podrían proporcionar energía eléctrica durante un mayor tiempo que las baterías convencionales. Por otro lado, las pilas de combustible usadas como generadores portátiles eliminarían el ruido y las emisiones características de los motores de combustión interna. Además, las aplicaciones portátiles de las células de combustible tienen un coste mucho menor que las aplicaciones estacionarias y de transporte. El principal reto radica en el volumen y peso de estos sistemas.
- **Vehículos:** las aplicaciones a los vehículos serán estudiadas en la siguiente sección, debido a su importancia en la actualidad.

3.2. El vehículo de hidrógeno.

En los vehículos, el hidrógeno puede servir de combustible de dos maneras: o bien para producir electricidad en una pila de combustible, siendo ésta la opción menos contaminante; o bien se puede emplear en un motor de combustión interna, cuyas emisiones siguen siendo mucho más reducidas en comparación con otros combustibles. Como hemos comentado anteriormente, la celda de hidrógeno es capaz de convertir hasta el 80 % de hidrógeno en electricidad, y un motor eléctrico puede convertir el 80 % de esta electricidad en trabajo. Así, la eficiencia del motor de hidrógeno basado en la celda de hidrógeno es del 64 %, mientras que la de un motor eléctrico basado en baterías es del 72 %. No obstante, las baterías de los coches eléctricos no tienen la autonomía suficiente para recorrer largas distancias a velocidades razonables. Por otro lado, en relación con los coches de gasolina o diésel, una celda de hidrógeno como fuente de potencia puede ser entre dos y tres veces más eficiente que el motor tradicional de gasolina y, al contrario que los motores de combustión interna alternativos, la celda de hidrógeno es muy silenciosa.

El principal reto al que se enfrenta el sector del transporte es que para impulsar un transporte basado en el coche de hidrógeno es necesario una producción masiva de éste, la cual se logra mediante electricidad barata, que en la actualidad es la de origen nuclear. Otra opción poco costosa es la electricidad procedente del carbón de las centrales térmicas. No obstante, ambas fuentes de electricidad tienen graves consecuencias ambientales, por lo que el principal beneficio del hidrógeno, que es su ausencia de emisiones contaminantes, se vería afectado. Por otro lado, es vital que el propio automóvil sea capaz de llevar a bordo la energía necesaria para tener la misma autonomía que un vehículo de gasolina.

En la actualidad, el almacenamiento de hidrógeno se realiza en grandes tanques en forma gaseosa. Esto no supone problemas para aplicaciones estacionarias, donde las dimensiones del tanque de almacenamiento no son un inconveniente. No obstante, los vehículos

basados en celdas de hidrógeno deben tener una autonomía suficiente para recorrer al menos 500 km, además de poder repostar en un tiempo asequible para el consumidor.

En términos de la cantidad de energía almacenada por unidad de masa, la molécula de hidrógeno es capaz de almacenar entre 120-140 MJ/kg, casi tres veces más que la gasolina, con una energía por unidad de masa de 44 MJ/kg. No obstante, en términos de volumen la situación es la contraria; el hidrógeno líquido tiene una densidad energética por volumen de 8 MJ/L mientras que la gasolina posee una densidad de 32 MJ/L. Para el hidrógeno gaseoso a una atmósfera de presión y temperatura ambiente la densidad es significativamente menor: 0.01 MJ/L. EL motivo de esta diferencia es que el hidrógeno es un gas muy ligero, con una densidad de 0.0899g/L. Esto implica que en 4 L de gasolina existe la misma cantidad de energía que en un kilogramo de hidrógeno (que ocupa un volumen de 11200 L): 140 MJ.

Con el objetivo de solventar estas dificultades, la oficina de tecnologías de la celda de hidrógeno (FCTO) ha propuesto medidas a corto y largo plazo: por un lado, diseñar tanques de almacenamiento de hidrógeno capaces de soportar presiones de hasta 700 bar, tratando de reducir los costes asociados. Por otro lado, estudiar las posibilidades de almacenamiento de hidrógeno en distintos materiales, de manera que se puedan almacenar mayores cantidades de hidrógeno en un menor volumen y con un menor peso. En la Tabla 3.2 se muestran los objetivos planteados en relación con el almacenamiento móvil de hidrógeno:

Parámetro de almacenamiento	Unidades	2020	2025	Objetivo final
Capacidad gravimétrica: energía neta útil de hidrógeno/masa total del sistema)	kWh/kg (kg H ₂ /kg sistema)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.2 (0.065)
Capacidad volumétrica: energía útil de hidrógeno / volumen total del sistema	kWh/L (kg H ₂ /L sistema)	1.0 (0.030)	1.3 (0.040)	1.7 (0.050)
Coste del almacenamiento	\$/kWh	10	9	8
Coste del combustible	\$/kg de H ₂	333	300	266
	\$/gge (equivalente en gasolina)	4	4	4
Durabilidad/Operabilidad				
Temperatura de funcionamiento	°C	-40/60	-40/60	
Mín/máx temperatura de intercambio	°C	-40/85	-40/85	
Tiempo de vida medio del ciclo	Ciclos	1500	1500	
Mínima presión del tanque	bar	5	5	
Máxima presión del tanque	bar	12	12	
Eficiencia a bordo	%	90	90	
Tasas de carga/descarga				
Tiempo de llenado	min	3-5	3-5	3-5
Tasa de llenado media	(g/s)/kW	0.02	0.02	0.02

Tabla 3.2: Objetivos futuros para el vehículo de hidrógeno (*Hydrogen Storage — Department of Energy s.f.*). $1\text{kg H}_2 \approx 1\text{ gal gasoline equivalent or gge}$.

Estos datos se han obtenido tomando como referencia el coche promedio de gasolina, de manera que se trata de lograr que los futuros vehículos de hidrógeno tengan las mismas capacidades que los coches de gasolina, siendo especialmente importante la autonomía. Así pues, con respecto a la capacidad volumétrica, el valor final que se pretende lograr

es de 0.050 kg de H_2/L . Para ver cómo se obtiene esa cifra, recordemos que hemos comentado que la cantidad de energía por unidad de masa de la molécula de hidrógeno es de 120-140 MJ/kg y de 44 MJ/kg para la gasolina. El coche promedio se estima que consume 75 L de gasolina para recorrer 600 km, de modo que utiliza un total de $32 \text{ MJ/L} \times 75 \text{ L} = 2400 \text{ MJ}$ en recorrer 600 km. Se estima que el volumen del sistema de almacenamiento es de 107 L, por lo que la energía específica es de $(2400/107) \text{ MJ/L}$. Puesto que el motor de hidrógeno es entre 2 y 3 veces más eficiente que uno de gasolina, y se pretenden lograr mejoras (supondremos que en 2025 será 4 veces más eficiente) se tiene que un coche de hidrógeno debe tener una densidad de energía mínima igual a $(2400/107)/4 = 5,7 \text{ MJ}$, o, equivalentemente, si dividimos entre 120 MJ/kg (energía por unidad de masa del hidrógeno) 0,049 kg de H_2/L del sistema de almacenamiento.

En la actualidad, las empresas automovilísticas están apostando por la financiación de vehículos basados en celda de hidrógeno. Algunos de estos vehículos ya están en el mercado, como son el Toyota Mirai, con una autonomía de 500 km y precios que rondan los 80.000 €, el Honda Clarity Fuel Cell, disponible tan solo para alquiler en California, con precios que rondan los 345 € mensuales, o el Hyundai Nexu, único modelo que se vende en España con una autonomía de 666 km, tiempo de recarga de 3 minutos y precios que oscilan en torno a los 73.000 €. Uno de los problemas en el impulso de los vehículos de hidrógeno es el escaso número de estaciones para repostar.

Hasta la fecha, España cuenta con tan solo 7 hidrogeneras, incluyendo la inaugurada este mismo año en Madrid, aunque se prevé extender este número en un futuro próximo. De estas, dos de ellas son de acceso público, en el Centro Nacional de Hidrógeno de Castilla-La-Mancha y en Madrid, tres de cita previa, en Zaragoza, Huesca y Sevilla, y dos de acceso restringido en Albacete y Barbastro (Huesca).

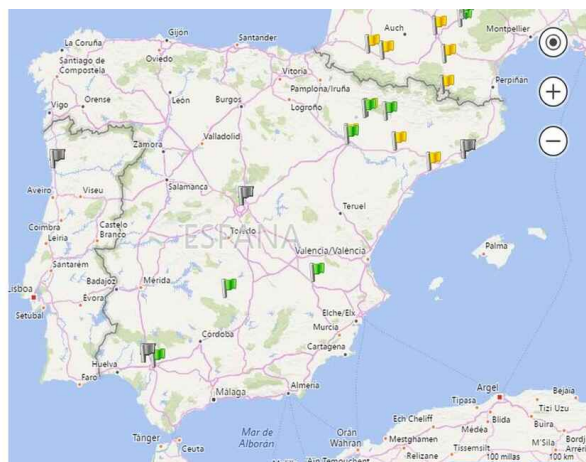


Figura 3.2.1: Hidrogeneras disponibles en España.

No obstante, en los próximos 10 años España podría demandar entre 100 y 150 nuevas hidrogeneras de acceso público y entre 5000 y 7000 vehículos ligeros y pesados de pila de combustible de hidrógeno. El Grupo Industrial Calvera, el único fabricante de hidrogeneras completas en España y el principal del sur de Europa, trabaja actualmente en la que será la hidrogenera para autobuses eléctricos más grande de España, que entregará a

finales de año en Barcelona. Calvera realiza la ingeniería, fabricación y homologación de una amplia gama de hidrogeneras para carretillas, coches, autobuses, camiones y, próximamente, también para trenes que funcionan con pilas de combustible. Entre los logros más recientes de la compañía se encuentra uno que representa todo un hito tecnológico en la industria española: fabricar y entregar la primera hidrogenera de coches a 700 bares en España, ubicada en Madrid, que además ha sido homologada internacionalmente por Calvera. Se trata de la primera en ofrecer hidrógeno a tan elevada presión, permitiendo por tanto recargar los depósitos de los vehículos de pila de combustible de última generación en menos de 5 minutos. Adicionalmente a las hidrogeneras, Calvera ofrece los equipamientos necesarios para poder distribuir el hidrógeno desde su punto de generación hasta su consumo, con la solución del gaseoducto virtual o gaseoducto móvil.

Actualmente, el número de hidrogeneras es muy reducido en comparación con otros países, lo cual frena el impulso de los vehículos de hidrógeno. En Japón existen 91 puntos de recarga de hidrógeno, seguido de Alemania, con 45 y EE.UU. con 40 (*H2-Stations - H2Stations.org s.f.*).

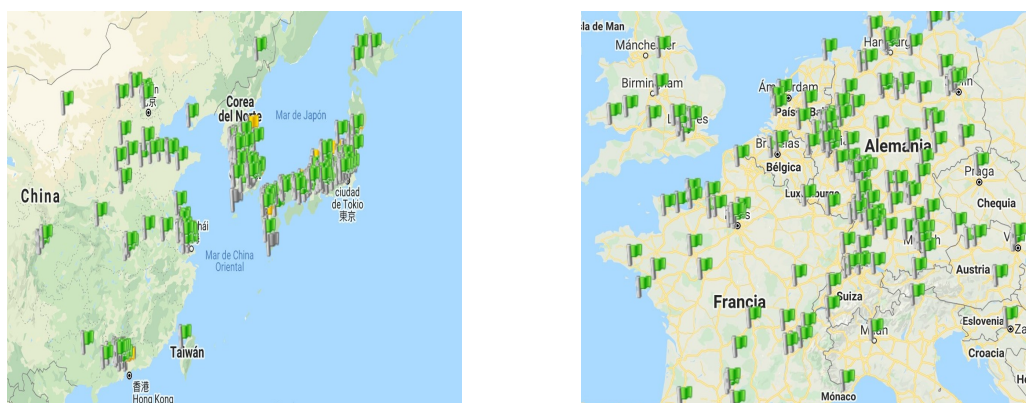


Figura 3.2.2: Hidrogeneras en Japón, Alemania y Francia.

El sector automovilístico no es el único que está incorporando vehículos de hidrógeno. Este mismo año, Renfe anunció que volvería a licitar la compra de 72 trenes de Media Distancia y Cercanías con el objetivo de buscar una mayor eficiencia energética y mantener los criterios de sostenibilidad, ya que la licitación anterior no excluía la posibilidad de que la tracción de los trenes por vías no electrificadas se hiciese mediante combustibles fósiles. La compañía admitió que la adquisición de material diésel sería contradictoria con la responsabilidad social y medioambiental de Renfe y, al mismo tiempo, supondría una compra de unos activos que podrían no poder rentabilizarse, ya que su vida útil se vería considerablemente afectada por las limitaciones a los gases de efecto invernadero. Por ello, la compañía decidió priorizar las tecnologías limpias como el hidrógeno. En los últimos años, Renfe ha disminuido su huella de carbono en un 90 %, mostrando así su interés por alcanzar una reducción significativa o incluso eliminar por completo las fuentes de energía no renovables.

3.2.1. Diferencias entre el coche eléctrico y el de hidrógeno.

El funcionamiento de los vehículos eléctricos se basa en baterías recargables que alimentan uno o varios motores eléctricos, de manera que tanto los vehículos eléctricos como los de hidrógeno emplean electricidad para moverse. No obstante, el proceso es mucho más complejo en el caso de vehículos de hidrógeno, ya que para los coches eléctricos basta con recargar las baterías. La principal diferencia entre ambos va a ser la carga de estas tecnologías. Para poder comparar cualitativamente, consideramos el coche eléctrico más potente del mercado, el Tesla, con el vehículo de hidrógeno de mayor autonomía, el Hyundai Nexó. El supercargador V3, último supercargador de Tesla, cuenta con una potencia máxima de 250 kW, obteniendo así 25 km de autonomía por cada minuto de carga. Por consiguiente, tardaríamos 10 minutos en obtener una autonomía de 250 km. Si lo comparamos con el vehículo de hidrógeno, éste apenas necesita 5 minutos para obtener una autonomía de 666 km. Tenemos entonces el doble de autonomía en la mitad de tiempo. Cabe destacar que, además, estamos considerando el supercargador V3, un cargador rápido con pocas unidades en el mundo. Para otros coches eléctricos, las cifras son aún peores en comparación con el vehículo de hidrógeno. No obstante, la ausencia de hidrogeneras sigue siendo un problema.

CAPÍTULO 4

POLÍMEROS DE MICROPOROSIDAD INTRÍNSECA (PIMS).

La última década ha sido testigo de una revolución en la ciencia de materiales microporosos, que son sólidos que contienen poros interconectados de menos de 2 nm de diámetro. Dichos materiales son de interés tecnológico general ya que poseen múltiples aplicaciones, entre las que se incluye el almacenamiento de gases. Destaca el crecimiento de materiales microporosos elaborados a partir de componentes orgánicos, en contraposición con la agrupación de bloques de materiales microporosos como las zeolitas. En este trabajo, emplearemos polímeros cuya microporosidad no requiere de la presencia de enlaces covalentes: son los llamados polímeros de microporosidad intrínseca. El término microporosidad intrínseca hace referencia a la existencia de una red continua de vacíos intermoleculares conectados que se forman como consecuencia de la forma y rigidez de los macromoléculas componentes (Ilinitch *et al.* 1999) (McKeown 2020). Generalmente, los polímeros se agrupan de forma que se maximizan las interacciones de atracción entre las moléculas, minimizando así el espacio vacío (desde el punto de vista de la molécula, el espacio vacío es equivalente a espacio malgastado (Dunitz *et al.* 2000)).

La mayoría de los polímeros tiene una configuración flexible que les permite modificar su estructura maximizando las interacciones intermoleculares de cohesión, ocupando así el espacio de manera eficiente. Con el objetivo de maximizar la microporosidad intrínseca de los polímeros, se han diseñado nuevos materiales con una estructura molecular rígida y retorcida para dar lugar a estructuras macromoleculares que no sean capaces de llenar el espacio eficientemente. En particular, los PIMs carecen de libertad de rotación en torno a su eje central, garantizando así que los componentes macromoleculares no puedan reestructurar su configuración y por tanto mantengan fija su estructura durante el proceso de síntesis.

En la sección 4.1 se introducen brevemente algunos aspectos sobre la estructura y desarrollo de los PIMs. En la sección 4.2 se muestran diferentes métodos para caracterizar los polímeros de microporosidad intrínseca, como la medida de la superficie BET. La sección 4.3 está destinada a la descripción de la modelización de los polímeros estudiados.

Las siguientes tres secciones, 4.4, 4.5 y 4.6 están destinadas al estudio de los polímeros empleados en este trabajo, que son el HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1, respectivamente. Por último, en la sección 4.7 se muestran resultados encontrados en la literatura con respecto a la capacidad gravimétrica de diferentes polímeros.

4.1. Estructura y desarrollo de los PIMs.

Los PIMs se obtienen a partir de una reacción de polimerización basada en una sustitución nucleofílica aromática para formar un enlace de dibenzodioxina (McKeown 2020). Existen un gran número de variaciones de PIMs basadas en dicha reacción. El método original consiste en combinar dos monómeros en la misma cantidad molar en una solución de dimetilformida (DMF) con un doble exceso de carbonato potásico seco finamente pulverizado a 50-60°C durante 24-72 horas (Budd, Ghanem *et al.* 2004). Alternativamente, existe un método basado en altas temperaturas y desarrollado por el equipo de Michel Guiver (Naiying *et al.* 2008), que consiste en remover una mezcla de dimetilacetamida de forma enérgica a una temperatura de 155°C durante 8 minutos. En función de la reacción que tenga lugar, es posible obtener redes de polímeros no solubles, como HATN-PIM, CTC-PIM, Proph-PIM o Trip-PIM.

4.2. Caracterización de los PIMs.

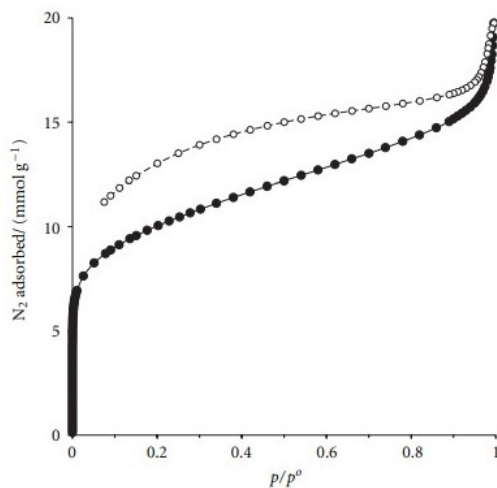
La fisiorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales, como son la superficie específica, volumen y tamaño de los poros, basada en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). El análisis de propiedades texturales mediante fisiorción de gases puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, siendo la más común la porosimetría manométrica, que se basa en la medida de la presión reinante en el equilibrio, registrada a una temperatura determinada, para el sistema adsorbato-adsorbente considerado. El resultado de estos análisis es la isoterma de adsorción-desorción, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión. Mediante modelos matemáticos diversos, es posible obtener valores de las diferentes propiedades texturales. Las propiedades que caracterizan texturalmente a un sólido son varias, aunque las más empleadas suelen ser:

- Superficie específica: Se refiere al desarrollo superficial del sólido por unidad de masa y sus unidades son m^2/g . La medida de esta propiedad se lleva a cabo en el rango intermedio de presiones, siendo el modelo matemático más usado el de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Generalmente la superficie BET se obtiene a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Para bajas presiones, los poros de menor tamaño son ocupados por moléculas de N_2 . A medida que aumenta la presión, los poros de mayor tamaño se van llenando. La adsorción de N_2 para valores bajos de la presión relativa, P/P_0 , es uno de los indicadores básicos de la microporosidad de los PIMs.

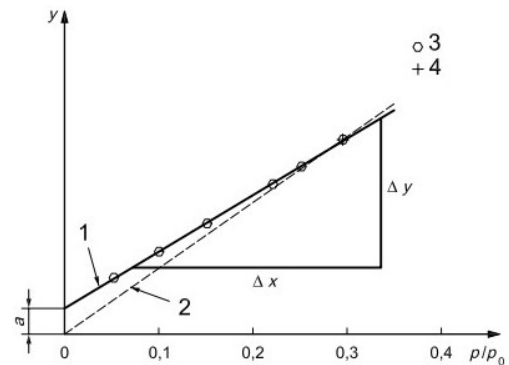
En la Figura 4.2.1a, pese a representar el caso concreto del PIM-1, se muestran aspectos comunes a los PIMs; se produce un aumento de la adsorción con la presión relativa y hay un fenómeno de histéresis que se extiende hacia bajas presiones relativas. A partir de la isoterma es posible obtener el valor de la superficie BET del PIM. Este método nos permite determinar la superficie del sólido a partir de la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura. La ecuación que nos permite obtener la superficie de gas adsorbido es la siguiente:

$$\frac{P}{n_a(P_0 - P)} = \frac{a}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m} \frac{P}{P_0}, \quad (4.1)$$

donde P es la presión en equilibrio y P_0 la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, n_a es la cantidad de gas adsorbido, en unidades de volumen, y n_m y C , que son las variables que deseamos calcular, son respectivamente la capacidad molar de la monocapa (mol/g) y la constante de BET (m^2/g), que nos da una indicación acerca de las interacciones entre adsorbato y adsorbente.



(a) Adsorción (círculos negros) y desorción (círculos blancos) de nitrógeno a 77 K para el PIM-1. (Obtenido de (McKeown 2020)).



(b) Resolución gráfica de la ecuación del método BET. (Obtenido de (ISO [International Organization for Standardization] 2010)).

Mediante la resolución gráfica (Figura 4.2.1b) de la ecuación (4.1), representando en el eje de ordenadas $y = (P/P_0)(n_a(1 - P/P_0))$ y en el eje de abscisas P/P_0 , se obtiene (ISO [International Organization for Standardization] 2010):

$$\begin{cases} n_m = \frac{1}{m-n} \\ C = 1 + \frac{m}{n} \end{cases},$$

con m y n la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente.

La superficie específica por unidad de masa de la muestra, a_s , expresada en m^2/g , se calcula a partir de la capacidad molar de la monocapa y el área promedio ocupado

por una molécula en la monocapa, a_m , de acuerdo con la siguiente expresión (ISO [International Organization for Standardization] 2010)

$$a_s = n_m a_m N_{av}, \quad (4.2)$$

siendo N_{av} el número de Avogadro. Pese a que la superficie BET puede no ser un buen indicador al comparar materiales porosos de distinta naturaleza, da buenos resultados para determinar la microporosidad intrínseca de los PIMs.

- **Volumen total de poros:** Se refiere al volumen ocupado por el adsorbato, dentro del adsorbente, a una presión determinada. No se requiere ningún método matemático para su determinación y expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido. Sus unidades son cm^3/g .

En la Tabla 4.1 se recoge información útil sobre los polímeros que se van a estudiar en este trabajo. Se incluye la superficie BET de éstos, así como el tanto por ciento en masa de hidrógeno almacenado a 10 MPa y 77 K. Se ha incluido la densidad experimental, que nos será útil en la sección 6.4.

Polímero	Superficie BET [m^2/g]	% en masa de H_2 (10 MPa y $T=77$ K)	Densidad [kg/L]
PIM-1	760-850	1.44	1.114
PIM-Trip	1050	2.71	-
PIM-TMN-Trip	1015	-	0.965
HPB-PIM	410-560	-	1.174

Tabla 4.1: Información experimental sobre los polímeros estudiados.

4.3. Modelización de los PIMs.

En los experimentos se miden las capacidades de almacenamiento de una muestra de polímeros. Dicha muestra consiste en un paquete o conjunto desordenado de polímeros. Cada polímero, a su vez, es una cadena de monómeros. Para cada polímero hemos creado una celda de simulación que contiene un paquete de cadenas o polímeros de ese tipo de polímero. Primero se crea una cadena o polímero, formada por m monómeros. En el caso de los PIM-TMN-Trip y PIM-1 la cadena es de aproximadamente 50 \AA . Según los experimentos, la cadena del HPB-PIM tiene un solo monómero y tiene una longitud máxima de unos 27 \AA . Hemos usado esa cadena en las simulaciones del HPB-PIM. El número de monómeros de las cadenas o polímeros del HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1 es 1, 4 y 7, respectivamente.

En segundo lugar, se ha creado una celda de simulación y un paquete de cadenas o polímeros. La celda de simulación es cúbica y de dimensiones a^3 , donde a es el parámetro de la celda. El valor de a es el mayor de 50 \AA y la longitud de una cadena. El resultado es que la celda tiene unas dimensiones de aproximadamente $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$. Cada celda contiene nc cadenas o polímeros. El valor de nc se calcula teniendo en cuenta el volumen de la celda de simulación, la masa de cada cadena y la densidad experimental de una muestra o

paquete de polímeros (Ver la tabla 4.1). El número de cadenas del HPB, PIM-TMN-Trip y PIM-1 es 62, 29 y 34, respectivamente.

En tercer y último lugar, se elige una celda concreta de simulación. Existen muchas formas de disponer las nc cadenas para formar una celda de simulación con la misma densidad. Se ha seguido un proceso iterativo para seleccionar la disposición que minimiza la energía total de la celda de simulación. De esta forma, en cada iteración se disponen las cadenas de forma aleatoria y se calcula la energía total de la celda resultante. El número de iteraciones del proceso es $600 \times nc$. La energía total viene dada por:

$$E = \sum_i \sum_j \frac{1}{d_{ij}^2}, \quad (4.3)$$

donde d_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Las sumas están restringidas de manera que los átomos i y j pertenecen a cadenas diferentes. Se podría emplear otros potenciales más sofisticados, como el potencial de Lennard Jones. El motivo de emplear tales simplificaciones es reducir el tiempo de cálculo computacional. Se escoge la celda con la configuración de cadenas que da lugar a un mínimo en la energía total.

4.4. HPB-PIM.

El difenilacetileno (HPB) es una estructura de gran interés en la formación de materiales orgánicos gracias a su rigidez y a su forma de hélice (Short *et al.* 2011). Debido a su elevado número de concavidades y a la poca profundidad de éstas es posible lograr un volumen molecular interno vacío elevado. Esta propiedad lo convierte en un candidato perfecto para la síntesis de polímeros de microporosidad intrínseca. La superficie BET del HPB-PIM se sitúa en el rango de 410-560 m²/g, siendo inferior a otros polímeros. En las siguientes imágenes se muestra la estructura molecular del monómero HPB (Figura 4.4.1), así como su vista desde diferentes ángulos (Figura 4.4.2).

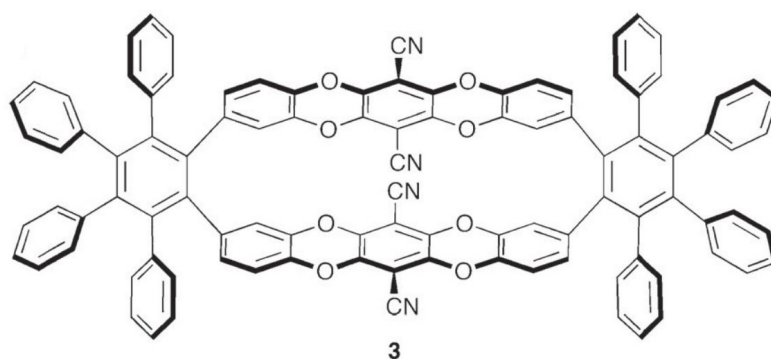
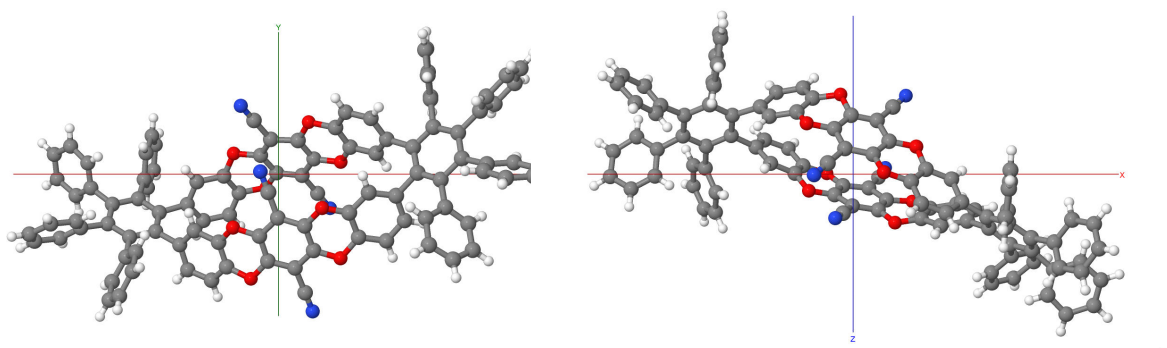
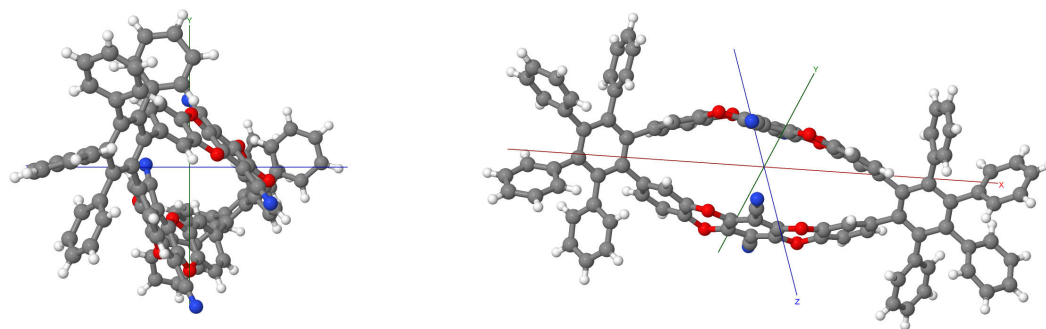


Figura 4.4.1: Estructura molecular del HPB-PIM. (Obtenido de (Short *et al.* 2011)).



(a) Visión frontal del monómero HPB.

(b) Visión desde arriba del monómero HPB.



(c) Visión desde la derecha del monómero HPB.

(d) Visión en perspectiva del monómero HPB.

Figura 4.4.2: Diferentes perspectivas del monómero HPB.

Mediante la repetición de estos monómeros se pueden obtener cadenas y el consiguiente paquete de cadenas o polímeros (Figura 4.4.3).

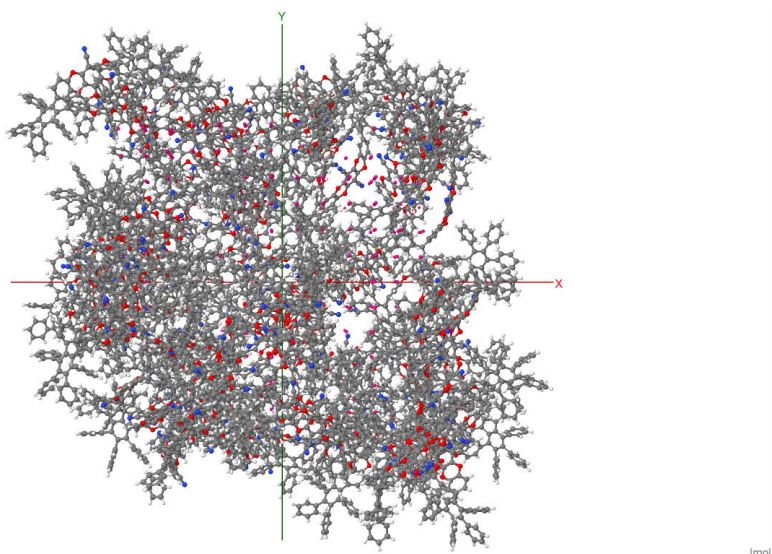


Figura 4.4.3: Paquete de polímeros HPB-PIM.

4.5. PIM-TMN-Trip.

El polímero PIM-TMN-Trip se obtiene mediante un monómero basado en triptíceno que contiene una unidad de tetrametil tetrahidronaftaleno (TMN) fusionada como el sustituyente extendido. Una de las ramas o brazos de triptíceno se extienden hacia fuera de la cadena, como se aprecia en la Figura 4.5.7a. La función de este saliente es fundamentalmente impedir la unión de cadenas potenciando así la estructura 2D. Además, la unidad de TMN es la que permite que dicho polímeros sea soluble en disolventes orgánicos. Los detalles sobre la síntesis de este monómero pueden consultarse en (Rose *et al.* 2017). La disposición en 2D del PIM-TMN-Trip permite una ocupación del espacio mucho menos eficiente, lo cual potencia el número de poros accesibles de dicho polímero con respecto a polímeros cuyas cadenas se disponen en 3D. La Figura 4.5.1 muestra de manera esquemática la síntesis del monómero TMN-Trip.

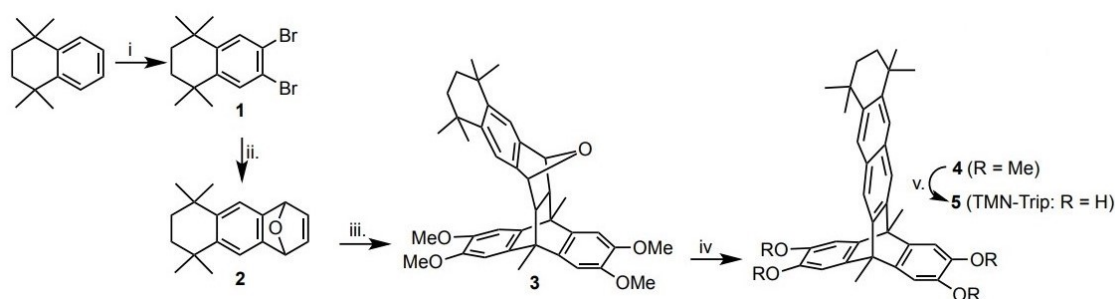
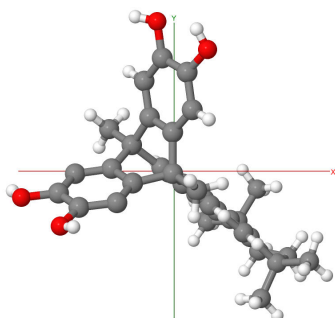
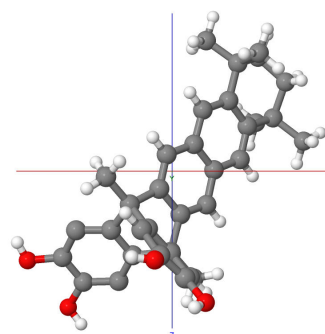


Figura 4.5.1: Síntesis del monómero TMN-Trip. (Obtenido de (Rose *et al.* 2017)).

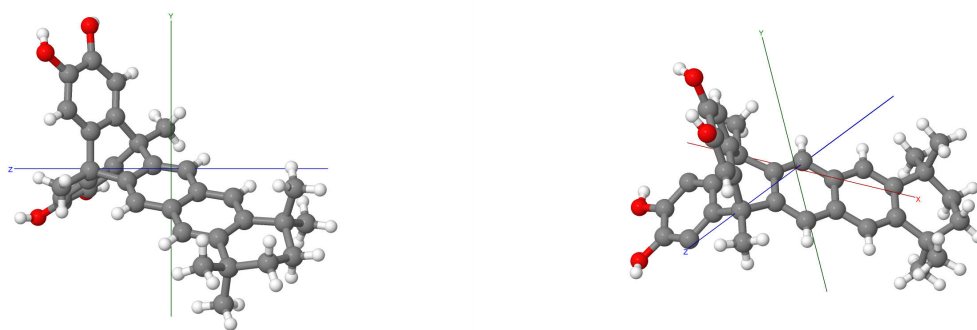
En la Figura 4.5.3 podemos ver la estructura molecular del monómero TMN-Trip desde diferentes ángulos:



(a) Visión frontal del monómero TMN-Trip.



(b) Visión desde arriba del monómero TMN-Trip.



(c) Visión desde la derecha del monómero TMN-Trip.

(d) Visión en perspectiva del monómero TMN-Trip.

Figura 4.5.3: Diferentes perspectivas del monómero TMN-Trip.

Para formar adecuadamente el polímero debemos añadir un compuesto adicional de tetrafluorotereftalonitrilo (CN) que nos permita encajar los monómeros adecuadamente, como se refleja en la Figura 4.5.4.

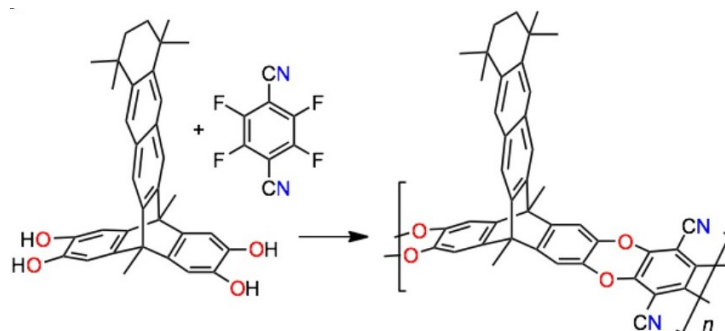


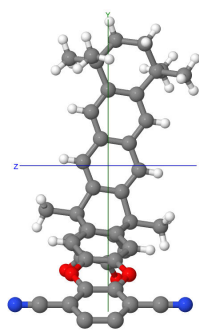
Figura 4.5.4: Estructura molecular del monómero TMN-Trip junto con el añadido CN necesario para encajar las cadenas y formar el paquete de polímeros (obtenido de (Rose *et al.* 2017)).

La Figura 4.5.6 muestra diferentes perspectivas del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.

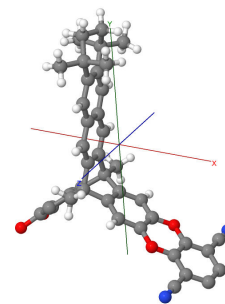


(a) Visión frontal del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.

(b) Visión desde arriba del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.



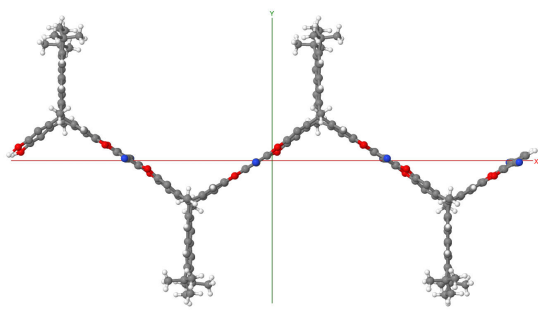
(c) Visión desde la derecha del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.



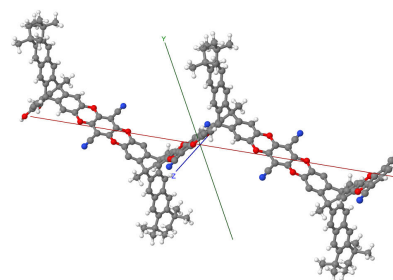
(d) Visión en perspectiva del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.

Figura 4.5.6: Diferentes perspectivas del monómero TMN-Trip con el añadido de CN.

Las Figuras 4.5.7 y 4.5.8 muestran, respectivamente, las cadenas con cuatro monómeros y el paquete de polímeros obtenido mediante repetición aleatoria de dichas cadenas.



(a) Cadena formada al unir 4 monómeros de TMN-Trip.



(b) Visión en perspectiva de la cadena obtenida con 4 monómeros de TMN-Trip.

Figura 4.5.7: Cadena formada por cuatro monómeros TMN-Trip.

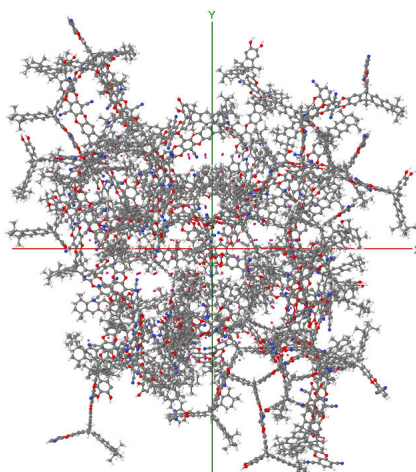


Figura 4.5.8: Paquete de polímeros PIM-TMN-Trip.

La Figura 4.5.9 muestra las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K. Vemos que hay una elevada adsorción para bajas presiones relativas, lo cual indica una elevada microporosidad accesible. Esto se traduce en una mayor capacidad gravimétrica del polímero.

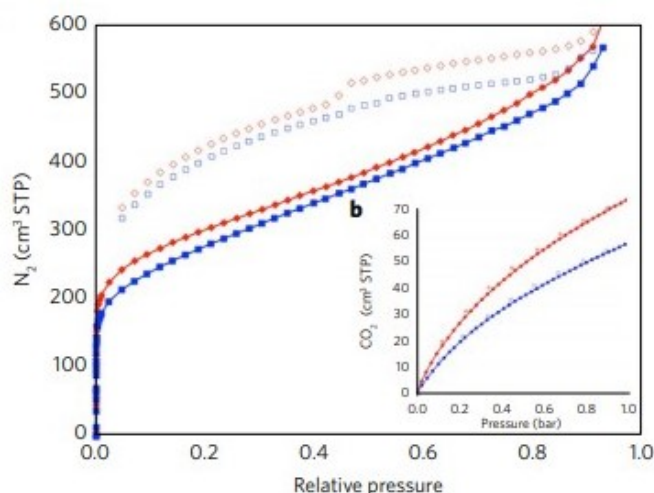


Figura 4.5.9: En rojo, las isothermas de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N_2 a 77 K para el PIM-TMN-Trip. En azul, las del PIM-TMN-SBI. (Obtenido de (Rose *et al.* 2017)).

A partir de las isothermas de nitrógeno es posible calcular la superficie BET, con un valor de $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ para el PIM-TMN-Trip y $1015 \text{ m}^2/\text{g}$ para el PIM-TMN-SBI, valor ligeramente inferior al PIM-TMN-Trip.

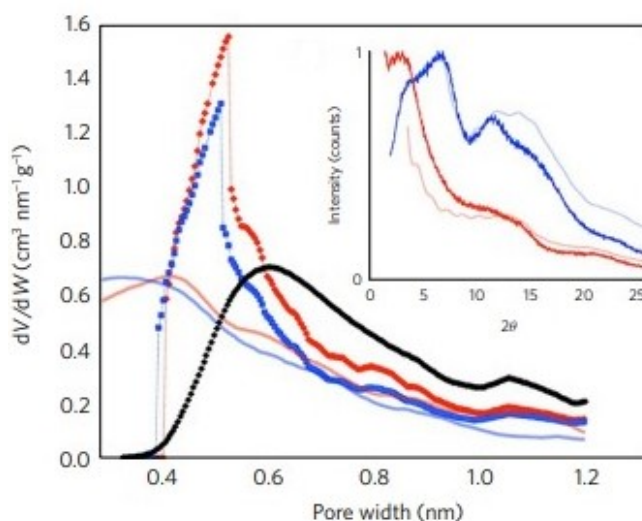


Figura 4.5.10: Distribución del tamaño del poro calculado mediante el método de Horvath-Kawazoe a partir de los datos de adsorción de N_2 a bajas presiones. Las curvas sombreadas se corresponden con los datos simulados, siendo las punteadas los experimentales. La curva negra representa la distribución del tamaño de los poros para el PTMSP (polímero ultrapermeable (Budd, McKeown *et al.* 2005)). (Obtenido de (Rose *et al.* 2017)).

Por otro lado, mediante el método de Horvath-Kawazoe es posible determinar la distribución del tamaño de los poros del polímero a partir de la adsorción de N_2 a 77 K, mostrada en la Figura 4.5.10.

Se observa una mayor ultramicroporosidad del PIM-TMN-Trip en comparación con el PIM-TMN-SBI. En el PIM-TMN-Trip poros pequeños (< 0.7 nm) coexisten con poros de mayor tamaño (1.7 - 1.0 nm), mientras que en el caso del PIM-TMN-SBI los poros son fundamentalmente del mismo tamaño, siendo estos poros pequeños.

4.6. PIM-1.

El PIM-1 se obtienen mediante combinación de dos monómeros, **A1** y **B1**, de acuerdo con el esquema dado en la Figura 4.6.1.

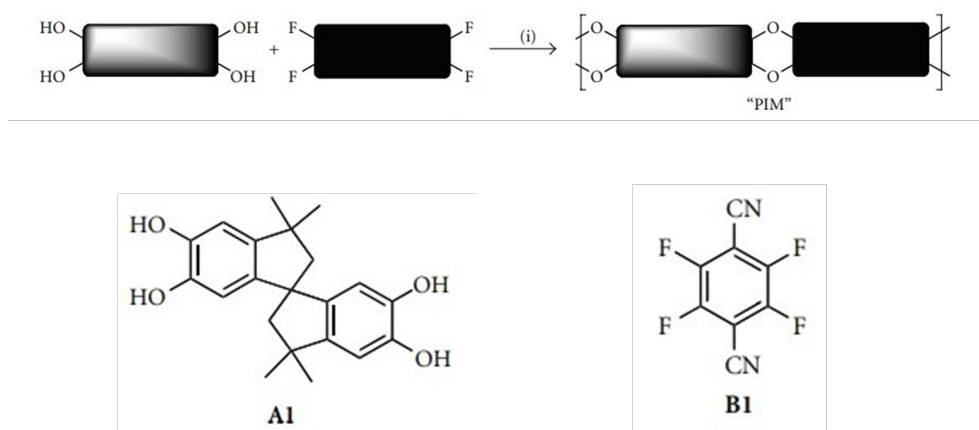
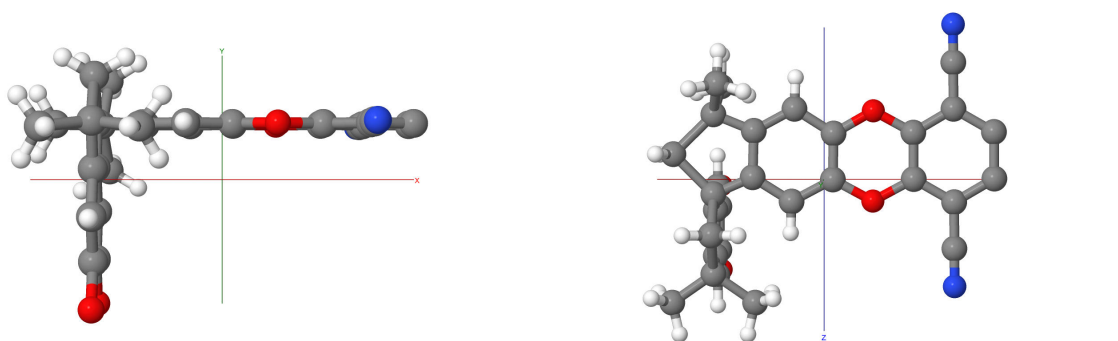


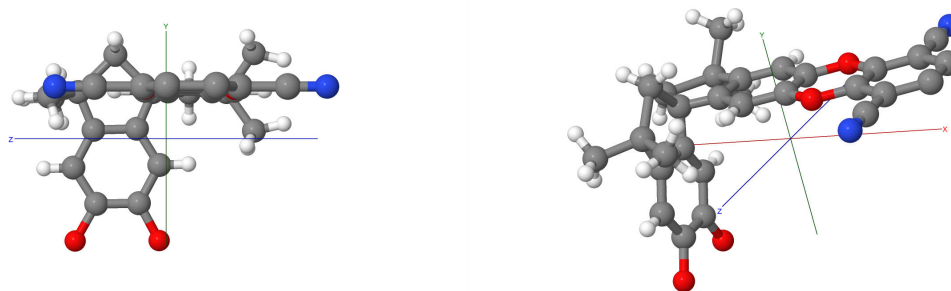
Figura 4.6.1: Representación esquemática de la síntesis del PIM-1. (Obtenido de (McKeown 2012)).

La Figura 4.6.3 muestra la estructura del monómero obtenido desde diferentes perspectivas.



(a) Visión frontal del monómero del PIM-1.

(b) Visión desde arriba del monómero PIM-1.



(c) Visión desde la derecha del monómero PIM-1.

(d) Visión en perspectiva del monómero PIM-1.

Figura 4.6.3: Diferentes perspectivas del monómero PIM-1.

Este polímero presenta una estructura rígida escalonada con una alta fracción de volumen libre y una buena estabilidad térmica y química. Aunque existen diversos experimentos sobre el almacenamiento de hidrógeno en el PIM-1, no hemos podido encontrar las coordenadas de la celda unidad que nos permitirían hacer simulaciones con este polímero. Por consiguiente, a través de las estructuras moleculares halladas en diversos artículos, hemos construido una aproximación al PIM-1.

En las Figuras 4.6.4 y 4.6.5 se observa la cadena formada mediante la unión de monómeros del PIM-1. En concreto, se muestra una cadena formada mediante la unión de 7 monómeros.

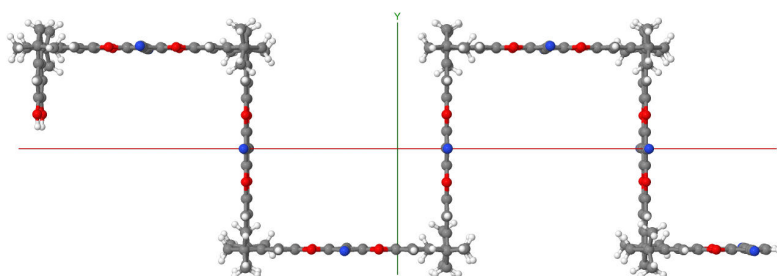


Figura 4.6.4: Visión frontal de la cadena de 7 monómeros del PIM-1.

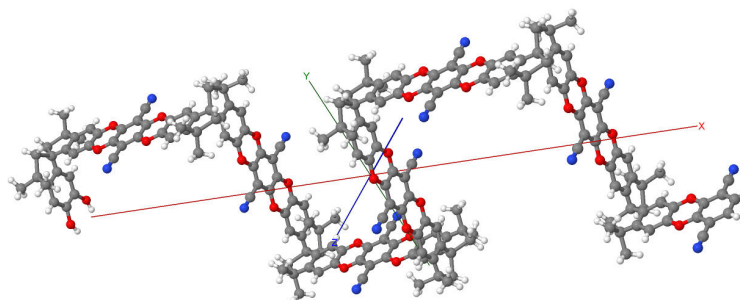


Figura 4.6.5: Visión en perspectiva de la cadena de 7 monómeros del PIM-1.

En la Figura 4.6.6 se muestra el paquete de polímeros obtenido mediante la repetición aleatoria de cadenas.

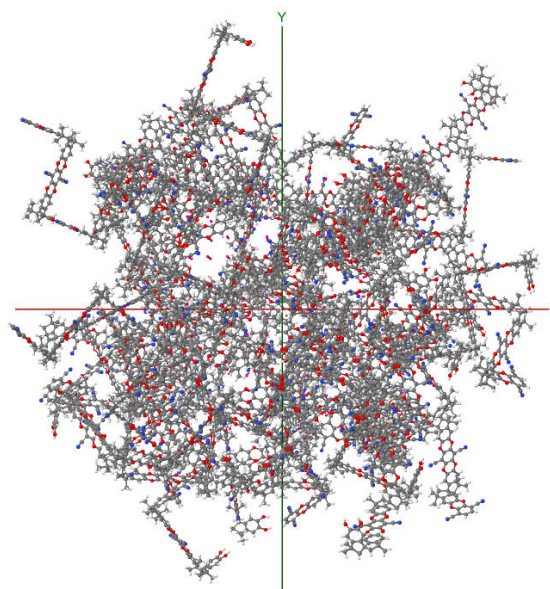


Figura 4.6.6: Paquete de polímeros obtenido mediante repetición aleatoria de cadenas del PIM-1.

4.7. Resultados experimentales de almacenamiento de hidrógeno.

La ventaja que presentan los PIMs frente a otros materiales es su estructura rígida y su falta de rotación, de manera que se impide que éstos ocupen el espacio de manera eficiente, aumentando así la superficie disponible para almacenar hidrógeno. De forma aproximada, este tipo de materiales tiene una superficie BET que oscila entre los 500-1000 m²/g. Los PIMs pueden sintetizarse como polímeros solubles o como redes insolubles. Un ejemplo de polímero soluble es el PIM-1, mientras que posibles redes son HATN-PIM, CTC-PIM, Trip-PIM o Porph-PIM. Estas redes pueden obtenerse incorporando monómeros y unidades adecuadas que permitan mejorar determinadas características. La Figura 4.7.1 muestra la estructura molecular de algunos PIMs.

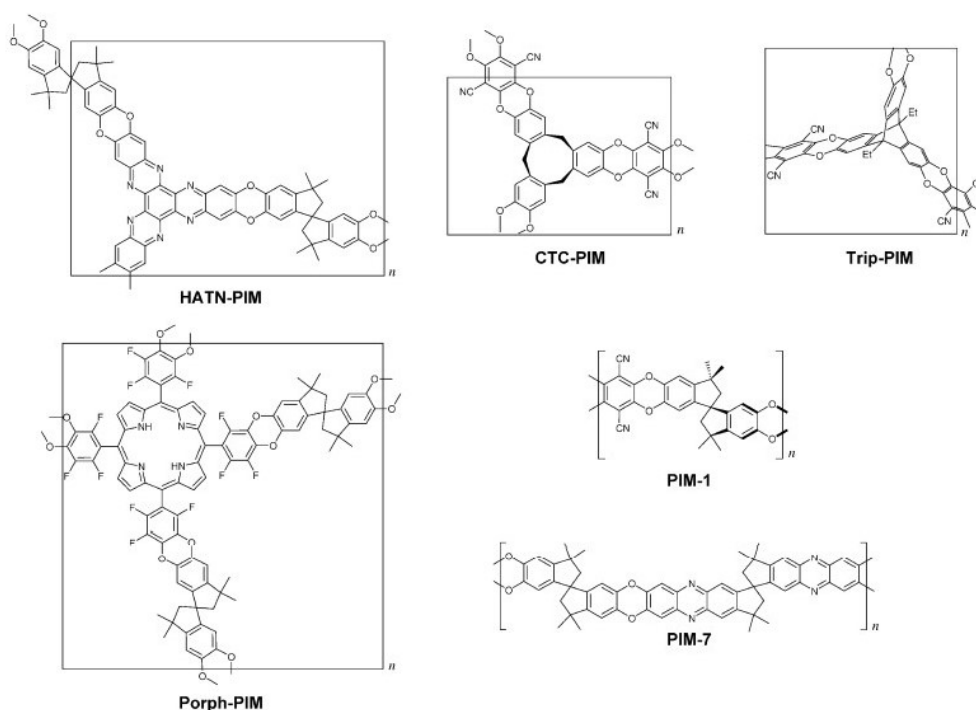


Figura 4.7.1: Estructura molecular de los PIMs. (Obtenido de (Budd, Butler *et al.* 2007)).

La ventaja que tienen los PIMs en el almacenamiento de hidrógeno es su baja densidad intrínseca, ya que están formados de elementos ligeros como hidrógeno, carbono, oxígeno o nitrógeno, a diferencia de los MOF. Destaca también su homogeneidad química frente a los carbonos, su estabilidad térmica y química, y su reproducibilidad sintética. Además, es posible aumentar la porosidad de éstos eligiendo monómeros adecuados como precursores.

En la Figura 4.7.2 se han representado los resultados correspondientes al *microporous hypercrosslinked polymer resin*, HCP, con una superficie BET de 1466 m²/g. En ésta se incluyen también resultados en relación con las capacidades gravimétricas de un MOF y un carbono activado, para poder comparar los diferentes materiales.

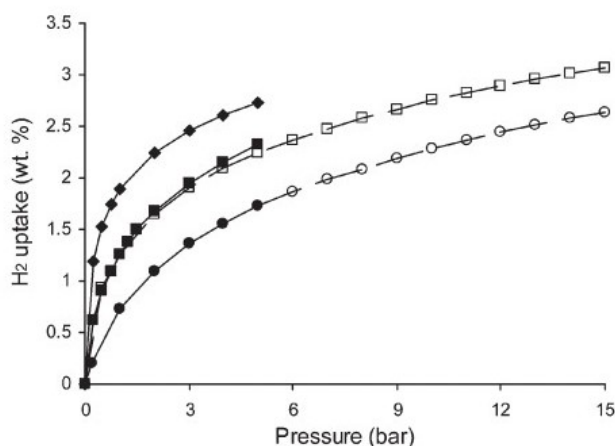
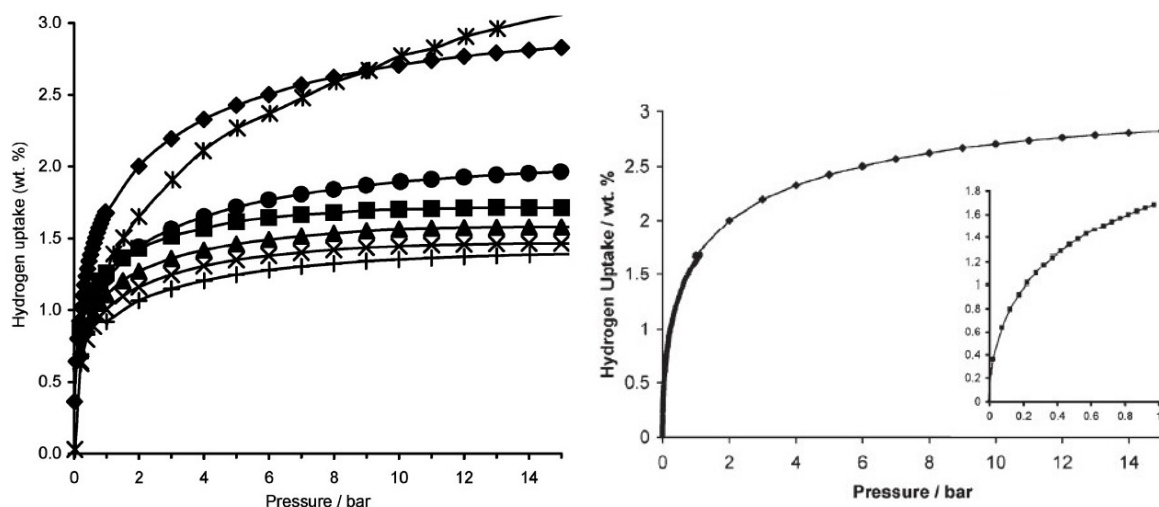


Figura 4.7.2: Isotermas de adsorción gravimétrica de H_2 a 77 K para un MOF con poros de gran tamaño (\circ , superficie BET 930 m^2/g), HCP (\square , superficie BET 1466 m^2/g) y carbono activado (\diamond , superficie BET 1348 m^2/g). (Obtenido de (Lee *et al.* 2006)). Los símbolos rellenos y vacíos hacen referencia a experimentos distintos, en distintos rangos de presiones relativas.

Este tipo de materiales son capaces de adsorber cantidades elevadas de hidrógeno, en torno a un 60 % mayor que el mejor polímero empleado hasta la fecha (Lee *et al.* 2006). Este polímero presenta unos porcentajes de adsorción de hidrógeno similares a MOF y carbono activado, como se muestra en la Figura 4.7.2. Para presiones relativas de 1 bar y 77 K, tenemos que el HCP es capaz de adsorber en torno a un 1.28 % de H_2 en comparación con el 1.32 % de Norit Darco KB, un tipo de carbón activado. Para presiones de 15 bar y 77 K, el MOF IRMOF-13 adsorbe en torno a un 2.75 % de H_2 frente al 3.04 % del HCP. Vemos además que las capacidades de adsorción crecen de manera proporcional a la superficie BET.

Además, se han realizado experimentos relacionados con el PIM-Trip, que arrojan resultados interesantes en relación con la adsorción de hidrógeno. El polímero PIM-TMN-Trip, que es uno de los estudiados en este trabajo, es una modificación del PIM-Trip, obtenida al añadir distintos componentes, por lo que deberían presentar un comportamiento similar.

En la Figura 4.7.3 se muestran los resultados relativos a la adsorción de hidrógeno a 77 K para presiones hasta 15 bar. En general, vemos que los materiales con mayor superficie BET poseen una mayor capacidad gravimétrica. Observamos que la adsorción es rápida y reversible en todos los casos, lo cual es consistente con el comportamiento de los materiales microporosos. Además, todos los materiales adsorben cantidades significativas de H_2 , de entorno a 1.4 % y 1.7 % en masa, para presiones relativamente bajas, alcanzando la saturación a presiones en torno a 10 bar y produciéndose casi la totalidad de la adsorción por debajo de 2 bar.



(a) Isothermas de adsorción de hidrógeno a 77 K para PIM-1 (×), HATN-PIM (▲), CTC-PIM (■), Porph-PIM (●) y Trip-PIM (◆). (Obtenido de (Budd, Butler *et al.* 2007)).

(b) Isotherma de adsorción de H_2 a 77 K para PIM-Trip usando dos rangos de presiones distintos. (Obtenido de (Ghanem, Msayib *et al.* 2007)). No hay una histéresis notable, por lo que no se muestra en la figura.

Figura 4.7.3: Isothermas de adsorción y desorción de hidrógeno para distintos polímeros y $T=77$ K.

Los métodos empleados para medir la adsorción de hidrógeno son por un lado el análisis gravimétrico en un rango de presiones de 0 a 15 bar, y por otro lado un análisis volumétrico en un rango de 0 a 1 bar. Vemos que a 1 bar, el porcentaje de hidrógeno almacenado en el PIM-Trip es mayor que en cualquier otro polímero (1.65 %).

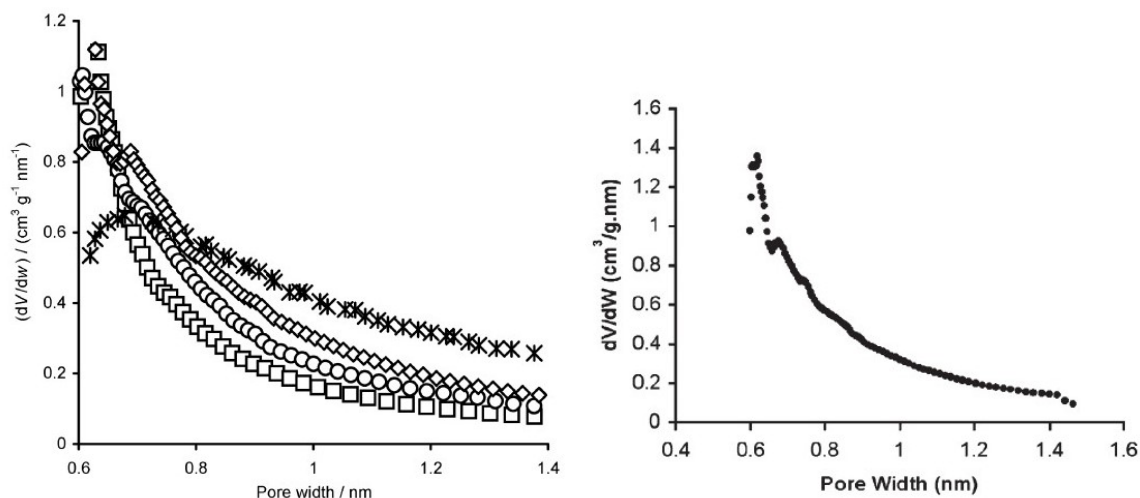
En la Tabla 4.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos en las medidas de la superficie BET mediante la adsorción de nitrógeno, así como el porcentaje de masa de hidrógeno almacenado a 1 bar y a 10 bar para los materiales presentados anteriormente (Muthu *et al.* 2019),(Budd, Butler *et al.* 2007):

PIM	superficie BET [m ² /g]	% en masa de H_2 (1 bar, 77 K)	% en masa de H_2 (10 bar, 77 K)
PIM-1	760-850	1.04	1.44
HATN	680	1.37	1.56
CTC	770	1.43	1.70
Porph	960	1.20	1.95
Trip	1050	1.65	2.71
HCP	1466	1.28	2.75

Tabla 4.2: Superficie BET (m²/g) y capacidad gravimétrica (%) de H_2 de algunos polímeros.

Es posible también comparar la distribución de microporos para los distintos materiales. En la Figura 4.7.4 se muestran los resultados obtenidos para las redes HATN-PIM, CTC-

PIM, Porph-PIM y Trip-PIM. Los resultados se han obtenido mediante simplificación en la geometría de los poros, por lo que hay que ser cauteloso con las interpretaciones. El método empleado para el cálculo de la distribución de los microporos es el método de Horvath-Kawazoe. De nuevo, mostramos de forma independiente los resultados obtenidos para el Trip-PIM.



(a) Distribución aparente de microporos basada en el método de Horvath-Kawazoe. CTC-PIM (\square), Porph-PIM (\circ) y Trip-PIM (\diamond) (Budd, Butler *et al.* 2007).

(b) Distribución en el tamaño de los poros para el Trip-PIM (Ghanem, Msayib *et al.* 2007).

Figura 4.7.4: Distribución en el tamaño de los pros de los diferentes polímeros.

A partir de las medidas experimentales podemos comprobar que en el caso del Trip-PIM hay una clara predominancia de subnanoporos, siendo esto coherente con los resultados que se muestran con respecto al porcentaje de H_2 adsorbido por este material. Vemos como la elección de monómeros adecuados nos permite modificar la distribución de los poros, y, por tanto, mejorar determinadas características del material. Además, observamos como para poros de tamaño superior a 0.8 nm la concentración de microporos aumenta en el siguiente orden: CTC-PIM < Porph-PIM < Trip-PIM, coincidiendo con los datos observados sobre la adsorción de hidrógeno para presiones superiores a 9 bar.

A partir de los resultados experimentales se puede comprobar que los PIMs adsorben cantidades de H_2 comparables a las zeolitas y los MOFs (Figura 4.7.2). No obstante, para poder almacenar cantidades de hidrógeno que resultasen eficientes y rentables sería necesario sintetizar materiales con una mayor superficie accesible (superficie BET mayor de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$), a la vez que se mantiene la estructura microporosa. La ventaja de estos materiales frente a los MOFs, por ejemplo, es que la estructura de las redes de PIMs no es fija, de manera que pueden introducirse modificaciones que mejoren la adsorción del H_2 .

CAPÍTULO 5

MÉTODO DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS APLICADO AL CONJUNTO MACROCANÓNICO.

En este capítulo se explica el método de Monte Carlo empleado en las simulaciones realizadas en este TFG para obtener las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de los PIMs. En la sección 5.1 se introduce el método de Monte Carlo, así como sus posibles aplicaciones. En la sección 5.2 se presentan las bases del algoritmo cuya implementación será explicada en la sección 5.3. En la sección 5.4 se introduce el concepto de conjunto macrocanónico. Las tres últimas secciones, 5.5, 5.6 y 5.7 están destinadas al estudio del potencial empleado en las simulaciones, la ecuación de estado usada, que recibe el nombre de ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong (una modificación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong), y conceptos básicos sobre el potencial químico, respectivamente.

5.1. Método de Monte Carlo.

El método de Monte Carlo hace referencia a un conjunto de métodos estadísticos caracterizados por los siguientes aspectos:

- Se define un intervalo de posibles valores de los datos del problema.
- Se generan datos aleatoriamente dentro del intervalo, teniendo en cuenta las probabilidades de cada dato.
- Se realiza un cálculo determinista del problema usando los datos generados aleatoriamente, las probabilidades de los datos y una o varias ecuaciones del problema.
- Se agregan los resultados del cálculo determinista.

Es importante generar un número elevado de datos de manera que los resultados obtenidos sean significativos. Este tipo de métodos combinan la aleatoriedad, dando valores

aleatorios a los datos dentro de un un intervalo establecido, con el determinismo, introduciendo los datos en las ecuaciones correspondientes. Es posible demostrar que el error de los métodos de Monte Carlo es menor cuanto mayor sea el número de datos generados. El método de Monte Carlo tiene muchas aplicaciones, entre las que destacan:

- La resolución de problemas con una gran incertidumbre en los datos de entrada.
- La resolución de problemas con un elevado número de variables o ecuaciones.

El método de Monte Carlo se basa en la generación de números *pseudoaleatorios*, una sucesión de números que se repiten periódicamente con un periodo, T . Por tanto, no son realmente números aleatorios, debido a su periodicidad. El periodo T de la sucesión es muy largo, del orden de 10^9 o mayor. La secuencia de números es generada a partir de un número entero llamado semilla, que etiqueta uno de los números de la sucesión. Si se utiliza la misma semilla en diferentes simulaciones de MC del mismo problema, las sucesiones de números generados serán exactamente las mismas y los resultados también serán los mismos. Para evitarlo, se generan una semilla diferente para cada una de las simulaciones. La semilla podría ser el tiempo; por ejemplo, el número de segundos desde enero de 1970.

5.2. Algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis.

El algoritmo de Metrópolis-Hastings es un método de Monte Carlo en cadena de Markov empleado para la obtención de una secuencia de muestras aleatorias a partir de una distribución de probabilidad de la que el muestreo directo es difícil. Este método, junto con otros algoritmos basados en cadenas de Markov, se emplean generalmente para muestrear distribuciones multidimensionales, especialmente cuando el número de dimensiones es alto. En el caso unidimensional existen métodos más sencillos, como el muestreo de rechazo adaptativo, capaces de devolver directamente muestras independientes de la distribución, y que están libres del problema de las muestras autocorrelacionadas que es inherente a los métodos de Monte Carlo.

El objetivo del método, en el trabajo presente, es simular el número de moléculas de hidrógeno y sus posiciones dentro de los poros del PIM, a volumen, temperatura y potencial químico constantes. Se trata entonces de un conjunto macrocanónico, o μVT . Este tipo de simulaciones se conocen como simulaciones GCMC (Grand Canonical Monte Carlo). Denotaremos por configuración al conjunto formado por las coordenadas cartesianas (x_n, y_n, z_n) que hacen referencia a las posiciones de las N moléculas de hidrógeno. En cada iteración simularemos una nueva configuración en base al criterio de Metrópolis, que será explicado en la sección siguiente. Puesto que se trata de un método basado en cadenas de Markov, las nuevas posiciones dependerán exclusivamente de las inmediatamente anteriores. Por tanto, dada una probabilidad de transición, que depende tan solo del estado del sistema en el instante dado, es posible alcanzar la convergencia de éste.

Como paso inicial, es necesario estudiar la posición de los átomos constituyentes del PIM con el que se va a realizar la simulación, los cuales van a ser constantes durante el proceso. En cuanto a las moléculas de hidrógeno, partimos de unas configuraciones aleatorias para

cada una de las N moléculas. En cada iteración modificaremos el número de moléculas presentes, aumentándolo, disminuyéndolo o manteniéndolo igual. Para cada uno de estos supuestos existe una determinada probabilidad de transición, que mantenemos fija a lo largo de la simulación.

Es importante que las probabilidades de añadir o eliminar una molécula sean iguales, de forma que se cumpla el criterio de reversibilidad. Se introduce además una limitación en el número de moléculas, de manera que si en una cierta iteración el número de moléculas ha alcanzado este máximo, en la siguiente iteración sólo será posible eliminar una molécula o modificar la posición de ciertas moléculas. El objetivo de esta limitación es evitar errores relacionados con las dimensiones de las configuraciones. Es decir, las coordenadas y otros vectores se definen con una dimensión igual a N_{max} , de modo que a lo largo de la simulación el valor de N podrá modificarse pero nunca será superior a N_{max} , evitando así acceder a $x[N_{max} + 1]$, que daría error. Este valor N_{max} se calcula antes de hacer la simulación. Su valor dependerá de los valores de P, V y T , y se calcula a partir de la ecuación de estado de forma aproximada:

$$N_{max} = \frac{PV}{k_B T}.$$

Es frecuente incluir un factor adicional para una mayor seguridad, de modo que

$$N_{max} = 2 \frac{PV}{k_B T}.$$

Eligiendo una cantidad elevada de iteraciones, se puede lograr la convergencia de la propiedad estudiada, que será calculada como el valor promedio de los valores de dicha propiedad desde una cierta iteración hasta la iteración máxima. En nuestro caso, el número máximo de iteraciones es de 10^6 .

5.3. Criterio de Metrópolis. Implementación del algoritmo.

Como paso previo a las simulaciones, es necesario calcular la energía potencial de la configuración inicial, $V(0)$. El número inicial de moléculas se lee del fichero de entrada, $N(0)$, pero puede calcularse usando la ecuación de estado del gas ideal:

$$PV = N(0)k_B T \longrightarrow N(0) = \frac{PV}{k_B T}.$$

Establecemos un número máximo de iteraciones, i_{max} , y en cada iteración hay tres posibilidades, comentadas en la sección anterior, cada una asociada con su correspondiente probabilidad:

- Modificar la posición de ciertas moléculas: denotamos esta probabilidad por $P(\text{movermolécula})$ y fijamos su valor en 0.2.
- Aumentar el número de moléculas: la probabilidad de añadir una molécula de hidrógeno es de 0.4.

- Reducir el número de moléculas: la probabilidad de eliminar una molécula de hidrógeno es de 0.4.

En cada iteración, los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se genera un número aleatorio $rn1$ entre 0 y 1.
2. Si $rn1 \leq P(\text{movermolécula})$, mantenemos el número de moléculas, de modo que $N(i) = N(i-1)$ y cambiamos la posición de algunas moléculas. Aplicamos entonces el criterio de Metrópolis para los movimientos aleatorios de estas.

- 2.1. Construimos una configuración de prueba. Para ello, seleccionamos m moléculas aleatoriamente. Este número ha de ser menor o igual que el número de moléculas que pueden moverse (N). De esta forma, los m números corresponden con las etiquetas de las moléculas seleccionadas, cuyas posiciones vamos a modificar. Las coordenadas de prueba de la molécula k seleccionada son:

$$\begin{aligned}x_{trial}(k) &= x(k) + rd_{m\acute{a}x} \sin(t\pi) \cos(2p\pi), \\y_{trial}(k) &= y(k) + rd_{m\acute{a}x} \sin(t\pi) \cos(2p\pi), \\z_{trial}(k) &= z(k) + rd_{m\acute{a}x} \sin(t\pi) \cos(2p\pi),\end{aligned}$$

donde r, t y p son números aleatorios en el intervalo $[0, 1]$ y $d_{m\acute{a}x}$ es la distancia máxima que puede recorrer la molécula desde su posición original en una iteración. El valor de este parámetro se lee del fichero de entrada. Las coordenadas de las moléculas no seleccionadas no se modifican, de modo que:

$$\begin{aligned}x_{trial}(j) &= x(j). \\y_{trial}(j) &= y(j). \\z_{trial}(j) &= z(j).\end{aligned}$$

- 2.2. Calculamos la energía potencial de la configuración de prueba, V_{trial} , usando las coordenadas $x_{trial}, y_{trial}, z_{trial}$.
- 2.3. Calculamos $\Delta V = V_{trial} - V(i-1)$.
- 2.4. Aplicamos el criterio Metrópolis a ΔV para aceptar o rechazar la configuración de prueba, es decir, para mantener las coordenadas de prueba de las moléculas $x(k) = x_{trial}, y(k) = y_{trial}, z(k) = z_{trial}$ o por el contrario, mantener los valores de las coordenadas de la iteración anterior, $i-1$.
 - Si $\Delta V < 0$ aceptamos la configuración de prueba y fijamos $V(i) = V_{trial}$.
 - Si $\Delta V > 0$ generamos un número aleatorio $rn2$ entre 0 y 1, calculamos $P = \exp\left(\frac{-\Delta V}{k_B T}\right)$ y hacemos la siguiente comprobación:
 - ◊ Si $rn2 \leq P$, aceptamos la configuración de prueba y fijamos $V(i) = V_{trial}$.
 - ◊ En caso contrario, rechazamos la configuración de prueba y establecemos $V(i) = V(i-1)$.
3. Si $rn1 > P(\text{movermolécula})$, modificaremos el número de moléculas. Se genera entonces un segundo número aleatorio, $rn3$, de nuevo entre 0 y 1.

- 3.1. Si $rn3 \leq 0.5$, entonces trataremos de eliminar una molécula. Para ello, generamos aleatoriamente un número entre 1 y N_{old} , rn , con $N_{old} = N(i - 1)$, de manera que eliminamos la molécula asociada a la etiqueta rn y se calcula la energía de la configuración de prueba

$$V_{trial} = E(N_{old} - 1),$$

donde

$$V_{old} = V(i - 1) = E(N_{old}).$$

La probabilidad se calcula de la siguiente forma:

$$P = \text{mín}(1, \text{fexp}(-\beta(-\mu + E(N_{old} - 1) - E(N_{old}))),$$

con

$$f = \frac{N_{old}\lambda^3}{V},$$

donde λ^3 es la longitud térmica de De Broglie. Generamos otro número aleatorio $rn4$ comprendido entre 0 y 1 y aplicamos el siguiente criterio:

- Si $rn4 < P$, entonces aceptamos la configuración de prueba y fijamos $N(i) = N(i - 1) - 1$ y $V(i) = V_{trial} = E(N_{old} - 1)$.
 - Si $rn4 \geq P$, entonces rechazamos la configuración de prueba y fijamos $N(i) = N(i - 1)$ y $V(i) = V_{old} = E(N_{old})$.
- 3.2. Si $rn3 > 0.5$, entonces trataremos de añadir una molécula. Para ello, generamos aleatoriamente un número rn entre 1 y N_{old} , con $N_{old} = N(i - 1)$, de manera que añadimos la molécula asociada a la etiqueta rn y se calcula la energía de la configuración de prueba

$$V(i) = V_{trial} = E(N_{old} + 1),$$

donde

$$V_{old} = V(i - 1) = E(N_{old}).$$

La probabilidad se calcula de la siguiente forma:

$$P = \text{mín}(1, \text{fexp}(-\beta(-\mu + E(N_{old} + 1) - E(N_{old}))),$$

con

$$f = \frac{V}{\lambda^3(N_{old} + 1)},$$

donde λ^3 es la longitud térmica de De Broglie. Generamos entonces un número aleatorio $rn5$ entre 0 y 1 y realizamos el siguiente procedimiento:

- Si $rn5 < P$, entonces aceptamos la configuración de prueba y fijamos $N(i) = N(i - 1) + 1$ y $V(i) = V_{trial} = E(N_{old} + 1)$.
- Si $rn5 \geq P$, entonces rechazamos la configuración de prueba y fijamos $N(i) = N(i - 1)$ y $V(i) = V_{old} = E(N_{old})$.

Establecemos la frontera de decisión en 0.5 para asegurar que se cumpla el criterio de reversibilidad, de manera que las probabilidades de añadir o eliminar moléculas son iguales independientemente del valor de $P(\text{movermolécula})$, teniendo en cuenta que las probabilidades de añadir o eliminar moléculas son iguales en todos los casos.

4. Calculamos la propiedad A y guardamos su valor. En este trabajo, la propiedad A hace referencia a las capacidades gravimétricas y volumétricas del material. Como se comentó en la sección anterior, no es necesario calcular el valor de la propiedad A en todas las iteraciones. Basta con almacenar su valor desde una cierta iteración hasta i_{max} y hacer el promedio de dichos valores. El motivo de ignorar los valores anteriores de la propiedad es que el sistema no está en equilibrio, por lo que no son significativos. Con el objetivo de reducir las correlaciones entre las iteraciones, derivadas de la condición de Markov del método, así como reducir el tiempo de computación, el promedio de la propiedad A se calcula en las iteraciones $i, i + j, i + 2j, \dots$

5.4. Conjunto macrocanónico.

La colectividad macrocanónica (o colectivo macrocanónico o grancanónico) es el formalismo de la física estadística que describe los sistemas en los que haya un potencial químico, volumen y temperatura fijos. A diferencia de la colectividad canónica, donde el sistema a estudiar sólo puede intercambiar energía con el exterior, en la colectividad macrocanónica el sistema puede intercambiar tanto partículas como energía con el entorno. Por consiguiente, denominaremos ensamble macrocanónico al conjunto de los posibles estados de un sistema capaces de intercambiar energía térmica y materia con los alrededores. En este caso, para estudiar el equilibrio del sistema se fijan macroscópicamente el potencial químico, el volumen y la temperatura.

En el caso de la colectividad macrocanónica debemos estudiar la estadística de las variables E y N . Para ello, podemos suponer un sistema A inmerso en un gran baño A' con el que puede intercambiar E y N , estando el conjunto aislado. El sistema total $\mathcal{U} = A \cup A'$ está aislado y se encuentra en equilibrio termodinámico. Está además caracterizado por $E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}$ y $V_{\mathcal{U}}$. Suponemos además que la energía de interacción entre A y A' es despreciable frente a $E_{\mathcal{U}}, E_A$ y $E_{A'}$, pero suficiente para garantizar el equilibrio. Suponemos además que el número de partículas en A , N_A , es tal que $N_{\mathcal{U}} > N_A > 1$. Podemos entonces escribir la probabilidad de encontrar al subsistema abierto A en un microestado α_A con energía $H_A(\alpha_A)$ y con N_A partículas. Puesto que el sistema total está aislado y viene descrito por la colectividad microcanónica, todos sus estados compatibles con las ligaduras $(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}, V_{\mathcal{U}})$ son igualmente probables. Por consiguiente, podemos escribir la probabilidad que buscamos como el cociente entre el número de configuraciones del subsistema A con energía $H_A(\alpha_A)$ y N_A subpartículas, es decir, $\Omega'_A[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A]$, y el número total de microestados accesibles al sistema total, $\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}})$. Obtenemos entonces

$$p(\alpha_A, N_A) = \frac{\Omega'_A[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A]}{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}})}. \quad (5.1)$$

Puesto que $H_A(\alpha_A) < E_{\mathcal{U}}$ y $N_A < N_{\mathcal{U}}$, podemos desarrollar el logaritmo del numerador y retener tan solo los primeros términos:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A) &\sim \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}) - H_A \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{E=E_{\mathcal{U}}, N=N_{\mathcal{U}}} \\ &- N_A \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{E=E_{\mathcal{U}}, N=N_{\mathcal{U}}}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Como $\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{E=E_{\mathcal{U}}, N=N_{\mathcal{U}}}$, definimos μ de la siguiente forma:

$$-\beta\mu = \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{E=E_{\mathcal{U}}, N=N_{\mathcal{U}}}. \quad (5.3)$$

Exigiendo que la probabilidad esté normalizada,

$$\sum_{N_A=0}^{\infty} \int p(\alpha_A) d\alpha_A = 1,$$

tenemos que

$$p(\alpha_A, N_A) = \frac{1}{Z(T, V, \mu)} \exp[-\beta H_A(\alpha_A) + \beta\mu N_A] \quad (5.4)$$

donde Z es la función de partición macrocanónica, definida como

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp[-\beta H_A(\alpha_A) + \beta\mu N_A] d\alpha_A. \quad (5.5)$$

Usando la definición de la función de partición canónica, $z(T, V, N)$, podemos escribir:

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int e^{-\beta H_N(\alpha)} d\alpha = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} z(T, V, N). \quad (5.6)$$

con el convenio de que $z(T, V, 0) = 1$. Observamos que la función de partición macrocanónica es de hecho la transformada de Laplace de $z(T, V, N)$. Esta relación matemática anticipa que el potencial termodinámico asociado a la colectividad macrocanónica será dual de Legendre a la energía libre de Helmholtz de la canónica.

Tan solo nos queda por probar que μ es precisamente el potencial químico. De manera menos rigurosa, si realizamos variaciones infinitesimales a V constante en $\Omega = \Omega(N, V, E)$ y empleamos las definiciones de T y μ , obtenemos

$$d(\ln \Omega) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V} dE + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V} dN = \frac{1}{kT} dE + \frac{\mu}{kT} dN.$$

Como $S = k \ln \Omega$, tenemos

$$dS = T^{-1} dE - \mu T^{-1} dN \longrightarrow dE = T dS + \mu dN.$$

Comparando esta relación con las ecuaciones de la termodinámica observamos que μ es de hecho el potencial químico.

5.5. Energía potencial.

El potencial que emplearemos para modelar las interacciones entre las moléculas de hidrógeno y los átomos constituyentes del PIM será del tipo *Lennard Jones*(LJ) (“[On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas](#)” 1924), que presenta la siguiente forma:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (5.7)$$

Este potencial permite modelar la interacción entre átomos y está constituido por una parte atractiva que actúa a grandes distancias (fuerza de Van Der Waals, o fuerza de dispersión) y una repulsiva que influye en distancias cortas (repulsión de Pauli). Los parámetros σ y ϵ dependen de las moléculas involucradas; σ indica la distancia a a que la interacción entre las partículas es nula y ϵ marca el mínimo de la curva de potencial. Los parámetros LJ usados están en la Tabla 5.1. Los parámetros H-H₂, N-H₂, y O-H₂ fueron calculados usando la regla de Good-Hope-Berthelot (Good *et al.* 1970). Los efectos cuánticos a baja temperatura fueron considerados por medio de la correcciones de Feynman-Hibbs (Feynman *et al.* 2010).

Molécula	H	C-H ₂	N	O	H ₂
$\sigma/\text{Å}$	2,846	3,190	3,135	3,033	2,970
ϵ/eV	0.000659	0.002628	0.003037	0.004150	0.002870
Fuente	(Mayo <i>et al.</i> 1990)	(Cheung <i>et al.</i> 1975)	(Mayo <i>et al.</i> 1990)	(Rzepka <i>et al.</i> 1998)	(Rzepka <i>et al.</i> 1998)

Tabla 5.1: Parámetros del potencial de Lennard Jones de los átomos y moléculas usados en las simulaciones de Monte Carlo.

5.6. Ecuación de estado.

Pese a que la ecuación de estado de Redlich-Kwong, que es una modificación de la ecuación de Van Der Waals, proporciona buenos resultados en el cálculo de propiedades térmicas y volumétricas, para el cálculo de otras propiedades arroja resultados pobres debido a que no tiene en cuenta la influencia de la temperatura. La ecuación original de Redlich-Kwong es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)}, \quad (5.8)$$

donde a y b son constantes que dependen de la temperatura y presión críticas.

La ecuación que emplearemos en este trabajo es la ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong, modificación de la ecuación de Redlich-Kwong en la que se introduce la dependencia del parámetro a con la temperatura. Es necesario ahora tener en cuenta la temperatura y presión críticas, además de la esfericidad de la molécula, ω .

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)\alpha}{v(v+b)}, \quad (5.9)$$

donde P representa la presión, v el volumen molar, T la temperatura, b es una constante cuyo valor está relacionado con el volumen del átomo, siendo un término que no se incluye en el volumen molar, α es un factor que depende de la temperatura y toma el valor uno para T_c , y a es una constante que, además de ser función de la temperatura, depende también de la esfericidad de la molécula, ω . Los valores de estas constantes se definen de la siguiente forma (Soave 1972):

$$\begin{cases} a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c} \\ \alpha = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \\ m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \end{cases}$$

Introduciendo los siguientes cambios en la notación (Soave 1972)

$$\begin{cases} v = z \frac{RT}{P} \\ \frac{aP\alpha}{R^2 T^2} = A \\ \frac{bP}{RT} = B \end{cases},$$

es posible escribir la ecuación (5.9) como:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0. \quad (5.10)$$

5.7. Potencial químico.

Consideramos sistemas termodinámicos abiertos, que son aquellos que pueden interactuar con el exterior no solo mediante calor y trabajo, sino también por medio de un intercambio de materia. Dentro del marco de la representación energética, el potencial energía interna debe expresarse en función de sus variables naturales. Es decir, para un sistema generalizado tendremos que $U = U(S, a_i, n_j)$ siendo su función diferencial

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i, n_j} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{S, n_j} da_i + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{a_i, S, n_{i \neq j}} dn_j,$$

donde los coeficientes de dS y de da_i se identifican con la temperatura absoluta T y las fuerzas generalizadas A_i , respectivamente, ya que se refieren a un sistema cerrado ($n_j = \text{cte}$). Por su parte, el coeficiente de dn_j se denomina potencial químico del componente j y se denota por

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, a_i, n_{i \neq j}} = \mu_j. \quad (5.11)$$

Esta nueva función de estado, μ_j , introducida por J. Willard Gibbs en 1875, representa físicamente la variación de energía interna que se produce en un sistema al intercambiar un mol del componente j en condiciones adiabáticas, sin intercambio de energía en forma de trabajo, ni intercambio de materia de los otros componentes $i \neq j$, es decir, exclusivamente mediante una interacción material del componente j .

Es posible entonces expresar la ecuación de Gibbs para un sistema sometido a interacciones térmica, mecánica y másica de la siguiente forma:

$$dU = TdS + \sum_i A_i da_i + \sum_j \mu_j dn_j. \quad (5.12)$$

De esta ecuación se deduce que el potencial químico, que es una variable intensiva, representa el papel de fuerza generalizada respecto de la interacción material y el número de moles, n_j , el de desplazamiento generalizado para este tipo de interacción.

En las simulaciones realizadas en este trabajo, puesto que trabajamos en el conjunto macrocanónico, las variables μ , V y T permanecerán constantes a lo largo de toda la simulación. En una primera aproximación, el potencial químico puede igualarse al de un gas ideal, de acuerdo con

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 P}{k_B T} \right), \quad (5.13)$$

donde $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie y m es la masa de una molécula del gas. Para el cálculo del potencial químico exacto es necesario introducir el coeficiente de fugacidad, definido por $\phi = \frac{f}{P}$, siendo f la fugacidad del gas real, que dependerá de la ecuación de estado empleada. El término fugacidad hace referencia a una presión parcial efectiva que reemplaza la presión parcial mecánica en un cálculo preciso de la constante de equilibrio químico. La introducción del concepto de fugacidad nos permite emplear la ley del gas ideal para modelar el comportamiento de un gas real, sin más que reemplazar la presión por esta nueva magnitud. Teniendo en cuenta la definición de potencial químico aplicado a situaciones de T constante:

$$d\mu = V_m dT = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \rightarrow d\mu = RT d \ln f,$$

donde $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$. Introduciendo esta corrección, el potencial químico adquiere la siguiente expresión:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 P \phi}{k_B T} \right). \quad (5.14)$$

En el caso del gas hidrógeno, es posible dar una expresión empírica del coeficiente de fugacidad, válida para $T > 273,15K$ y $P \leq 300MPa$, dada por

$$\begin{cases} \ln \phi &= c_1 P - c_2 P^2 + c_3 (\exp(-P/300) - 1). \\ c_1 &= \exp(-3,8402T^{1/8} + 0,5410). \\ c_2 &= \exp(-0,1263T^{1/2} - 15,980). \\ c_3 &= 300 \exp(-0,11901T - 5,941). \end{cases}$$

Para el caso de gases puros o mezclas de gases se emplea la ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong, de manera que el coeficiente de fugacidad es solución de la siguiente ecuación (Soave 1972):

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right), \quad (5.15)$$

siendo Z el coeficiente de compresibilidad, obtenido mediante la ecuación (5.10). Puesto que es una ecuación de tercer grado, habrá un máximo de tres soluciones. Se considerará la mayor raíz para la fase gaseosa y la menor para la fase líquida.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES.

En este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos desde las simulaciones GCMC. En la sección 6.2 se analizan los resultados referentes a la capacidad gravimétrica, tanto de los monómeros (subsección 6.2.1), como de los diferentes polímeros: HPB-PIM (subsección 6.2.2), PIM-TMN-Trip (subsección 6.2.3) y PIM-1 (subsección 6.2.4). Además, se comparan los resultados obtenidos para los tres polímeros estudiados (subsección 6.2.5). En la sección 6.3 se analizan los resultados referentes a la densidad o capacidad volumétrica de almacenamiento. Se estudian los valores obtenidos para los monómeros (subsección 6.3.1), y para los polímeros HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1 (subsección 6.3.2). Por último, en la sección 6.4 se explican las diferencias entre las capacidades de almacenamiento de los monómeros y de los correspondientes polímeros, y se discuten las relaciones entre la capacidad gravimétrica y la capacidad volumétrica de los polímeros.

6.1. Detalles de las simulaciones.

Se han realizado simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis para estudiar el almacenamiento de hidrógeno en tres polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs): HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1, y sus respectivos monómeros estudiados en el capítulo 4. Dichas simulaciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente, $T=298.15$ K, y presiones comprendidas entre 0.1 y 25 MPa, y a $T=77$ K y presiones en el rango entre 0.1 y 15 MPa. En las secciones 6.2 y 6.3 se muestran los resultados de capacidades gravimétricas y volumétricas obtenidos, respectivamente. Además, se comparan estas capacidades de almacenamiento con resultados previos experimentales, en el caso de que existan. En la sección 6.4 se discuten y se comparan entre sí los resultados obtenidos.

6.2. Capacidad gravimétrica.

Se define la capacidad gravimétrica como la relación entre la masa de gas almacenado y la masa total del dispositivo de almacenamiento (es decir, la suma de la masa del dispositivo de almacenamiento más la masa del gas almacenado), dada en la ecuación 6.1.

$$\% \text{ en masa} = \frac{\text{masa}_{H_2}}{\text{masa}_{\text{adsorbente}} + \text{masa}_{H_2}} \quad (6.1)$$

Generalmente, se expresa en tanto por ciento, aunque a veces también en mg/g o en mmol/g. Los valores experimentales con los que se van a comparar los resultados de las simulaciones vienen dados en unidades de cm^3/g . Para convertirlos a mg/g se han empleado las siguientes conversiones:

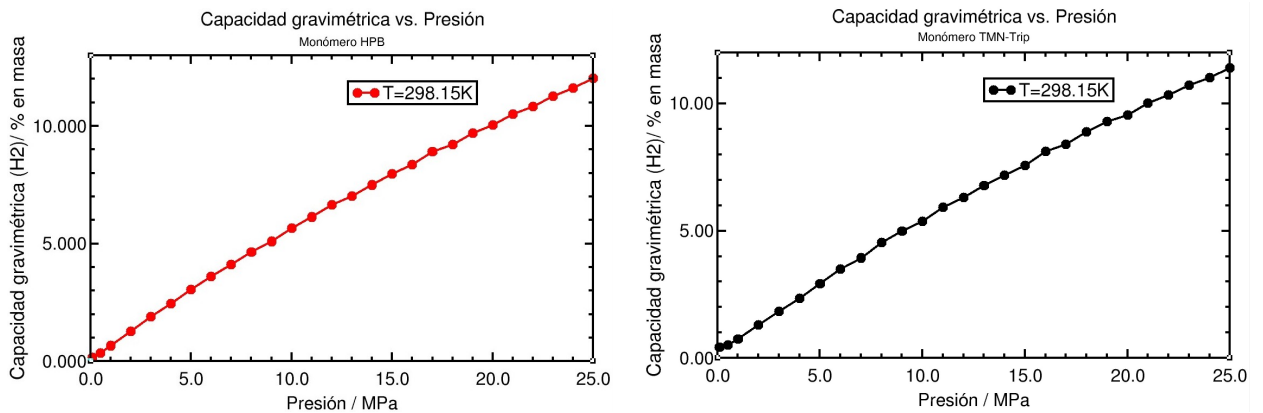
- Por un lado, de acuerdo con la ley de los gases ideales tenemos que $PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$.
- 1 mol en condiciones estándar (273.15K, 1 atm) equivale a un volumen de $V = 0,022414\text{m}^3 = 22414\text{ml}$.
- Puesto que en $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml}$ en condiciones estándar, tenemos que en $x \text{ cm}^3$ de un gas en condiciones estándar hay $x/22414$ moles de dicho gas.
- Sea PM el peso molecular. Tenemos que en $x \text{ cm}^3$ de un gas hay $x \cdot PM \cdot 1000/22414$ mg de ese gas. Equivalentemente, en $x \text{ cm}^3$ de un gas hay $x \cdot PM/22,414$ mg de ese gas. En el caso del hidrógeno, obtenemos el siguiente factor de conversión:

$$PM = 2 \cdot 1,00784 \text{ g/mol} = 2,01588 \text{ g/mol} \Rightarrow x \text{ cm}^3 = x \cdot 0,089938 \text{ mg.} \quad (6.2)$$

La unidad de cm^3/g STP (Standard Temperature and Pressure) es una unidad de capacidad gravimétrica en la que el numerador hace referencia al gas adsorbido y el denominador se refiere al material adsorbente. Una medida experimental de $x \text{ cm}^3/\text{g}$ STP de un gas significa que un gramo de material adsorbente almacena $x \cdot PM/22,414$ mg del gas, donde PM es la masa en gramos de un mol de un gas.

6.2.1. Capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip.

La Figura 6.2.1 muestra los resultados obtenidos para la capacidad gravimétrica de los monómeros HPB (panel a) y TMN-Trip (panel b) en función de la presión, a 298.15 K. El comportamiento de ambas curvas es prácticamente lineal. Las diferencias y similitudes de las capacidades gravimétricas de ambos monómeros se reflejan en la Figura 6.2.2. Para bajas presiones, hasta los 10 MPa, ambos monómeros se comportan de forma casi idéntica. Para valores superiores a los 10 MPa observamos como el monómero HPB toma valores ligeramente más elevados que el monómero TMN-Trip. Aunque se podría esperar un comportamiento similar para los polímeros, éste va a depender en gran medida de cómo se configure el paquete de polímeros, y, por tanto, de cómo ocupe el espacio aumentando o disminuyendo su capacidad para almacenar más o menos cantidad de hidrógeno.



(a) Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del HPB a 298.15 K.

(b) Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del TMN-Trip a 298.15 K

Figura 6.2.1: Capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K.

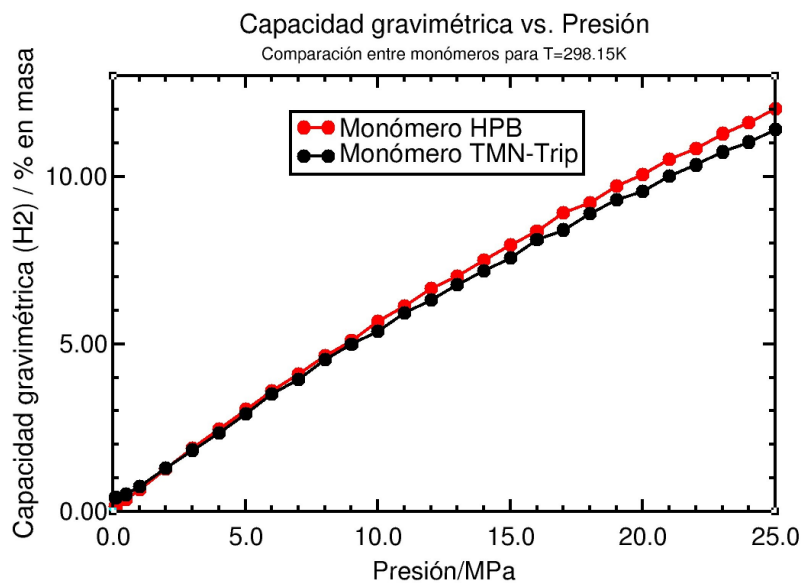
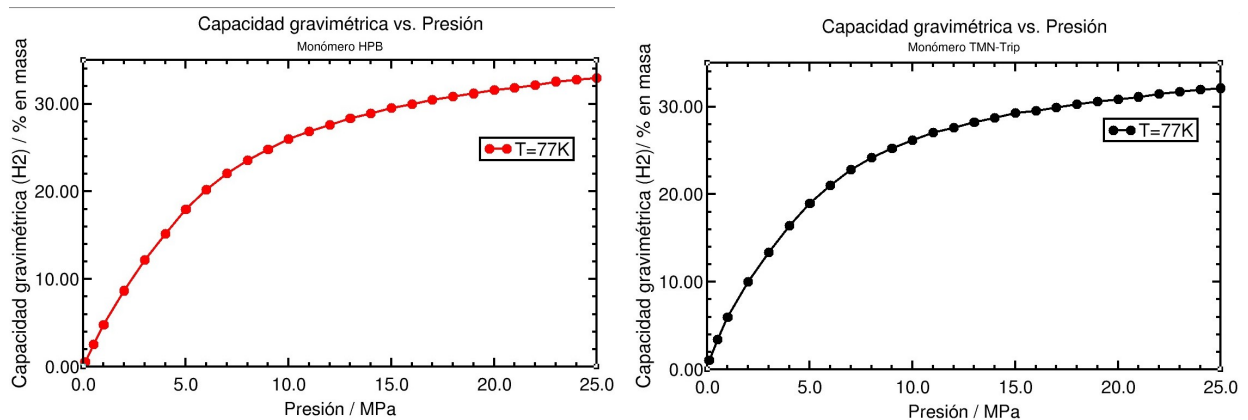


Figura 6.2.2: Comparación entre la capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K

Las Figuras 6.2.3a y 6.2.3b muestran las capacidades gravimétricas de los dos monómeros a 77 K. El comportamiento de las curvas es bastante distinto del correspondiente a temperatura ambiente. La relación entre la capacidad volumétrica y la presión es aproximadamente lineal hasta 5 MPa, valor a partir del cual el crecimiento de la capacidad volumétrica es más suave, hasta que alcanza una cierta saturación. Los valores de las capacidades volumétricas son muy similares para ambos monómeros. El monómero TMN-Trip presenta valores algo inferiores que el monómero HPB para presiones mayores que 10 MPa.



(a) Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del monómero HPB a 77 K.

(b) Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del monómero TMN-Trip a 77 K.

Figura 6.2.3: Capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.

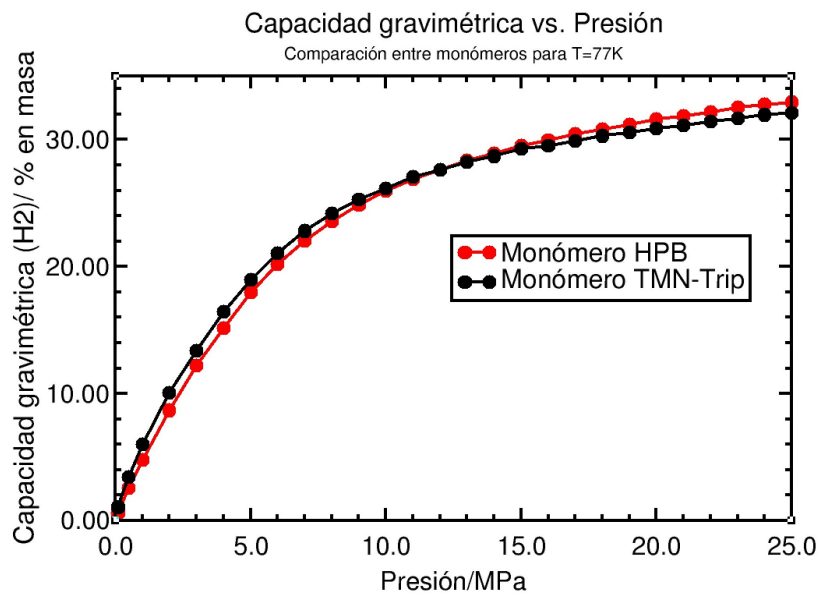


Figura 6.2.4: Comparación entre la capacidad gravimétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.

Es importante recordar que los polímeros dependen fuertemente de cómo se empaqueten en el espacio, de manera que haya una mayor cantidad de poros accesibles para almacenar el gas. Por consiguiente, la representación de los monómeros tan solo nos da una ligera idea de la tendencia que van a presentar los polímeros. La discusión sobre las posibles discrepancias se realizará en la sección 6.4, ya que es necesario considerar también la capacidad volumétrica de los monómeros y los polímeros.

6.2.2. Capacidad gravimétrica del polímero HPB-PIM.

Las Figuras 6.2.5 y 6.2.6 muestran los resultados obtenidos para las capacidades gravimétricas del polímero HPB-PIM, en función de la presión, a 298.15 K y 77 K, respectivamente. La capacidad gravimétrica resultante, en el caso del polímero, es mucho menor que la del monómero (las Figuras 6.2.1a y 6.2.3a, correspondientes al monómero, han sido incluidas como insets en las Figuras 6.2.5 y 6.2.6, respectivamente).

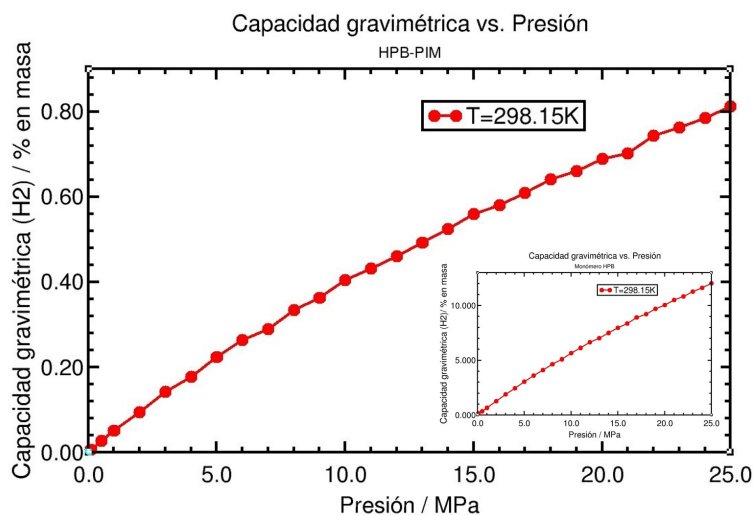


Figura 6.2.5: Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del HPB-PIM a 298.15 K.

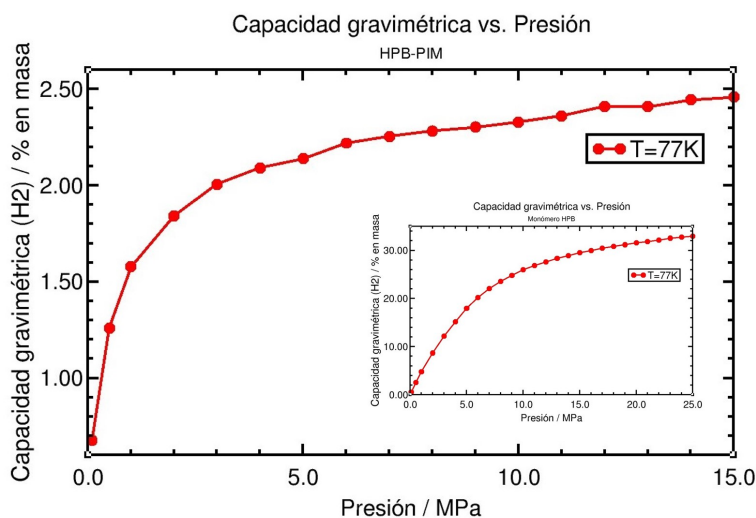


Figura 6.2.6: Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del HPB-PIM a 77 K.

Para $T=298.15$ K, la relación entre la capacidad gravimétrica y la presión es prácticamente lineal también para el polímero. En el caso de $T=77$ K, el comportamiento de la capacidad de almacenamiento del polímero en función de la presión, es similar al que presentaba el monómero, creciendo fuertemente a presiones bajas y alcanzando después la saturación.

De nuevo, los valores de capacidades son menores para el polímero que para el monómero. El máximo valor de la capacidad gravimétrica del polímero es, aproximadamente, 2.5 % en masa de hidrógeno adsorbido.

6.2.3. Capacidad gravimétrica del polímero PIM-TMN-Trip.

Las Figuras 6.2.7 y 6.2.8 muestran los resultados obtenidos para las capacidades gravimétricas del polímero PIM-TMN-Trip, en función de la presión, a 298.15 K y 77 K, respectivamente. El comportamiento de las curvas es similar a la del anterior polímero, HPB, aunque los valores obtenidos son significativamente más elevados, como discutiremos más adelante.

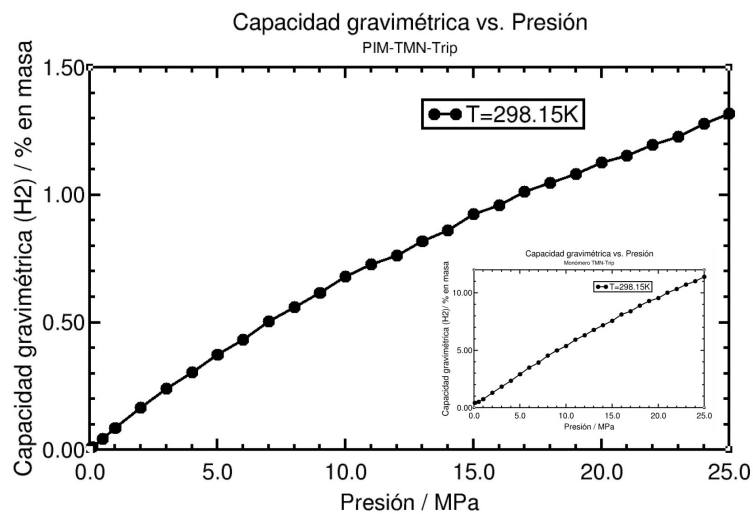


Figura 6.2.7: Capacidad gravimétrica del polímero PIM-TMN-Trip a 298.15 K.

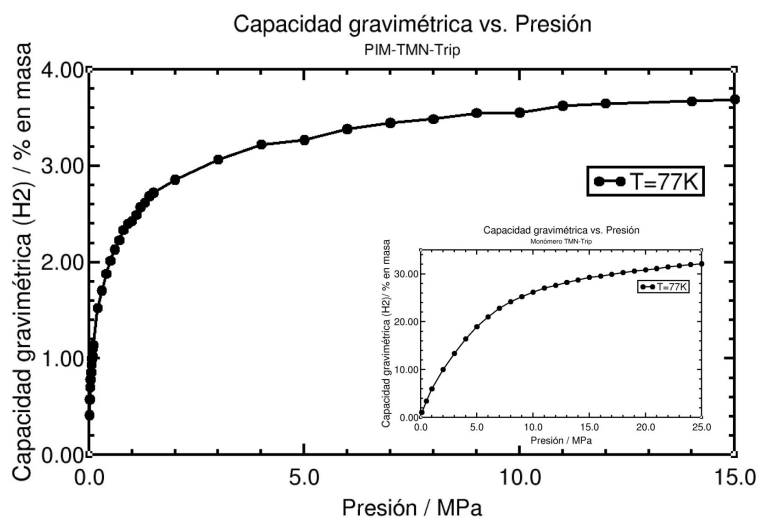


Figura 6.2.8: Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del PIM-TMN-Trip a 77 K.

En el caso de $T=77\text{ K}$, existen resultados experimentales correspondientes al polímero PIM-Trip (sin la unidad TMN utilizada en el estudio teórico) desde 0 hasta 1.5 MPa. La Figura 6.2.9 muestra los resultados teóricos obtenidos en este trabajo frente a los experimentales, ambos en el rango de presiones 0-1.5 MPa. A pesar de no ser exactamente los mismos polímeros, parece que en el rango desde 0 hasta 1.5 MPa hay un buen acuerdo entre ambas representaciones. El polímero PIM-Trip alcanza la saturación a presiones más bajas que el polímero PIM-TMN-Trip. Esto parece indicar que el añadido de TMN mejora la capacidad de adsorción del polímero, en el sentido de que la capacidad gravimétrica continúa creciendo para presiones superiores, alcanzando una cierta saturación más tarde, con un valor cercano al 4 % en masa.

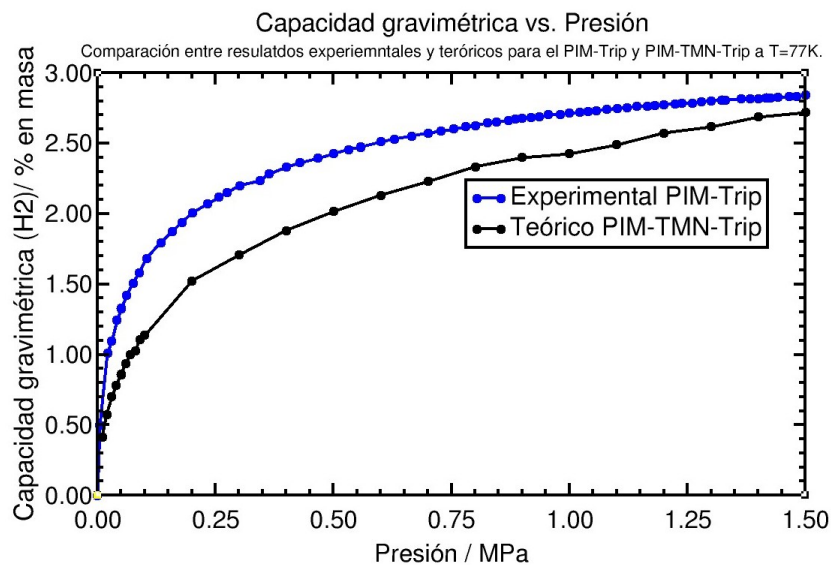


Figura 6.2.9: Resultados teóricos de la capacidad gravimétrica del PIM-TMN-Trip a 77 K.

6.2.4. Capacidad gravimétrica del polímero PIM-1.

La Figura 6.2.10 muestra los valores teóricos obtenidos en este trabajo y los valores experimentales (Donya Ramimoghdam *et al.* 2019) para la capacidad gravimétrica del polímero PIM-1, a 298.15 K y hasta presiones de 25 MPa. Para presiones menores que 10 MPa, los resultados teóricos concuerdan muy bien con los experimentales. Para presiones mayores, los valores teóricos son ligeramente inferiores.

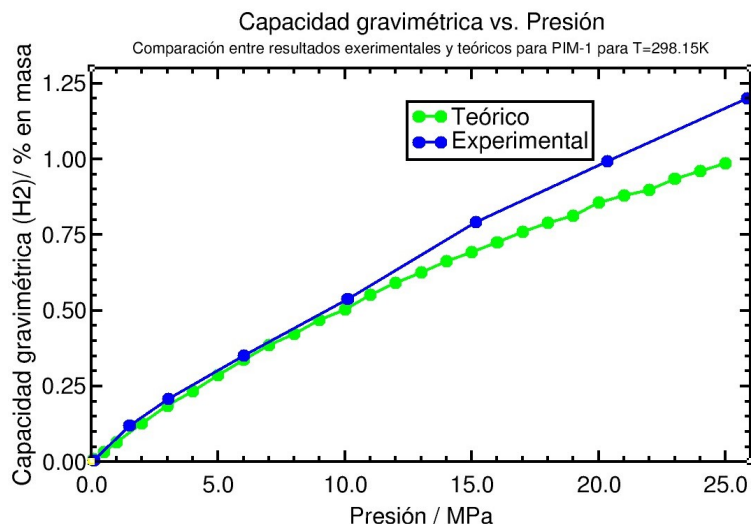


Figura 6.2.10: Comparación entre los resultados experimentales y los teóricos de la capacidad gravimétrica de hidrógeno del PIM-1 a 298.15 K.

Se ha realizado el mismo estudio de adsorción de H_2 para $T=77$ K, y se han comparado (Figura 6.2.11) los resultados obtenidos con valores experimentales (Mc Keown *et al.* 2006a) existentes en el rango de presiones desde 0 hasta 1 MPa.

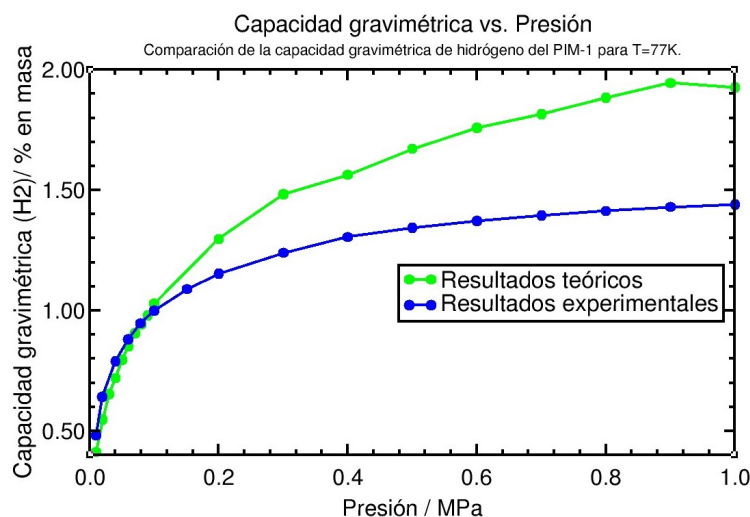


Figura 6.2.11: Comparación entre los resultados experimentales y los teóricos de la capacidad gravimétrica del PIM-1 a 77 K.

A partir de 0.2 MPa, los valores teóricos sobrestiman la capacidad gravimétrica en un factor algo menor de 1.3. Este desacuerdo se menciona en la literatura en relación con otros materiales porosos y se suele atribuir a formaciones o artefactos que impiden a las moléculas alcanzar los poros libres (Klontzas *et al.* s.f.) (Garberoglio *et al.* 2005) (Frost *et al.* 2006). Además, este hecho refleja que es más costoso simular a 77 K que a 298.15 obteniendo mejores resultados a temperatura ambiente. A bajas temperaturas, aumentan los efectos cuánticos. Para conseguir mejores resultados, podrían usarse potenciales más complicados, que implicarían mayor tiempo de computación y no garantizan que los resultados fuesen mejores.

6.2.5. Comparación entre la capacidad gravimétrica de los polímeros.

Una vez analizadas las capacidades gravimétricas de los tres polímeros estudiados en este trabajo y de los monómeros HPB y TMN-Trip, en esta sección mostramos, de forma comparativa, y discutimos los resultados obtenidos para los tres polímeros. Las Figuras 6.2.12 y 6.2.13 muestran los resultados de las capacidades gravimétricas a T=298.15 K y a T=77 K, respectivamente.

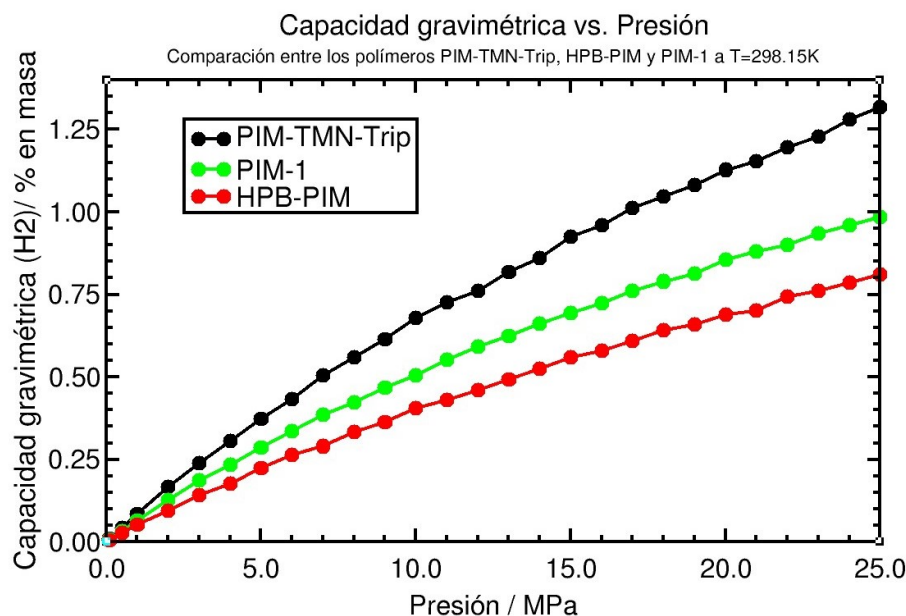


Figura 6.2.12: Comparación de las capacidades gravimétricas obtenidas y capacidades gravimétricas aproximadas.

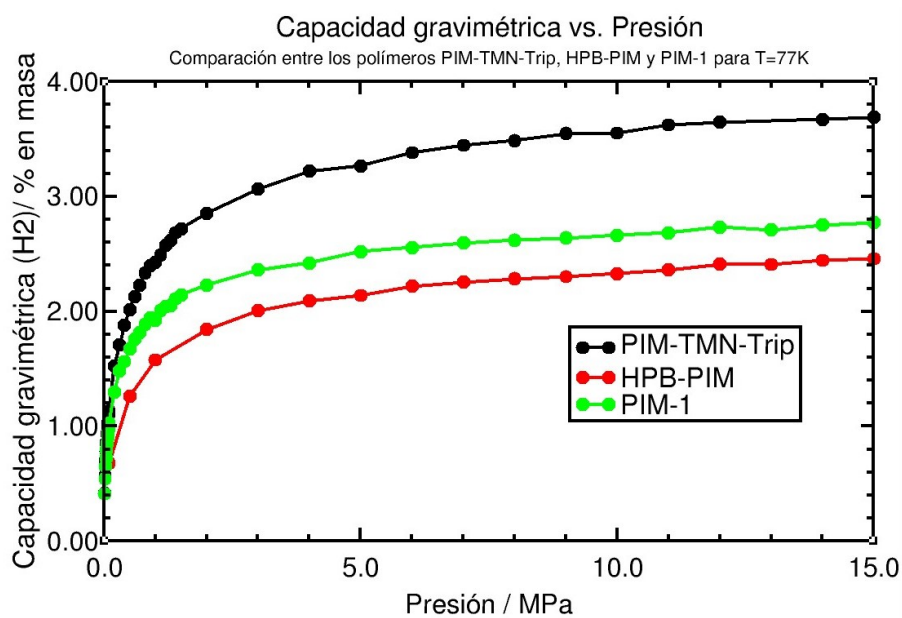


Figura 6.2.13: Comparación de los resultados teóricos de la capacidad gravimétrica de los polímeros a 77 K.

Como se ha comentado anteriormente, a temperatura ambiente hay una relación prácticamente lineal entre la capacidad gravimétrica y la presión, mientras que para $T=77$ K, la capacidad de almacenamiento crece rápidamente para bajas presiones y alcanza un comportamiento asintótico para una presión de aproximadamente 5 MPa. Comparando las Figuras 6.2.12 y 6.2.13, la capacidad gravimétrica es mayor a $T=77$ K que a $T=298.15$ K, para cualquier polímero. Para ambas temperaturas, el polímero PIM-TMN-Trip el que presenta claramente una mayor capacidad gravimétrica, siendo las capacidades gravimétricas de los polímeros HPB-PIM y PIM-1 inferiores y más parecidas entre sí. Además, la diferencia de la capacidad gravimétrica del polímero PIM-TMN-Trip respecto a los otros dos polímeros aumenta con la presión. Concretamente, la capacidad gravimétrica del PIM-TMN-Trip es 1.6 veces mayor que la del PIM-1, y 1.3 veces mayor que la del HPB-PIM, para una presión de 25 MPa.

Por otro lado, tal y como se ha comentado en la sección 4.7, la superficie BET es un buen indicador de la capacidad gravimétrica de un polímero. De esta forma, puesto que el PIM-TMN-Trip es el que posee un mayor valor de la superficie BET, tal y como se indica en la Tabla 4.1, es razonable que la capacidad gravimétrica de éste sea mayor. Por otro lado, la superficie BET del PIM-1 y del HPB-PIM toman valores cercanos, y no explican la relación entre las capacidades gravimétricas de ambos polímeros. Un factor que es crucial en la capacidad gravimétrica de los polímeros y que explica las tendencias obtenidas es la densidad experimental de los mismos. Las densidades de los polímeros PIM-TMN-Trip, PIM-1 y HPB-PIM son 0.965, 1.114 y 1.174 kg/L respectivamente (Tabla 4.1). Por consiguiente, el PIM-TMN-Trip tiene la densidad más baja y la mayor capacidad gravimétrica. Esto se debe tanto a su ligereza como a su disposición en el espacio, que le otorga una mayor cantidad de poros accesibles. Esta tendencia se hace extensible a todos los polímeros estudiados en este trabajo: a menor densidad mayor capacidad gravimétrica.

6.3. Capacidad volumétrica.

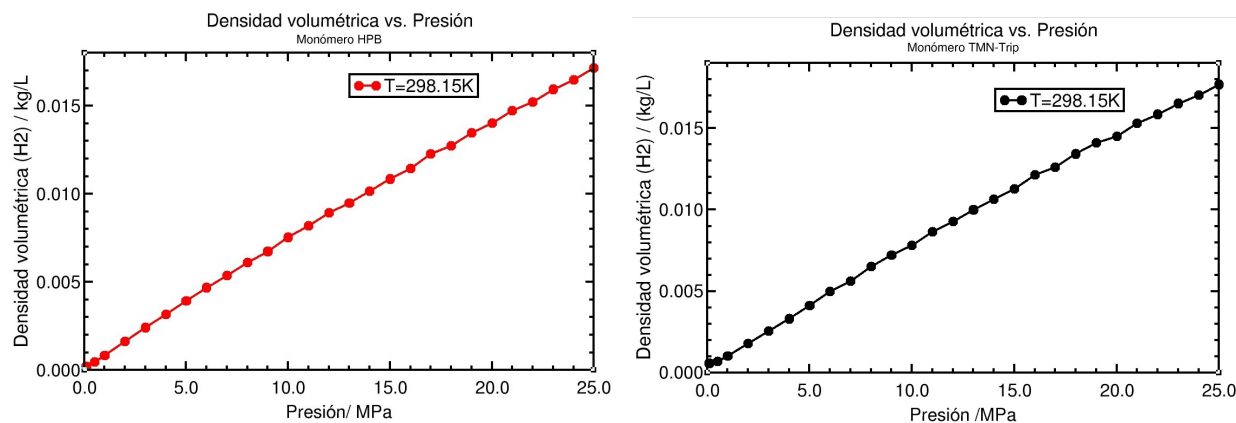
La capacidad volumétrica se define como la masa de hidrógeno almacenada por unidad de volumen (6.3).

$$\text{Capacidad volumétrica} = \frac{\text{Masa de hidrógeno almacenado}}{\text{Volumen total del sistema}} \quad (6.3)$$

Se expresa en kg/L en unidades del SI. La capacidad volumétrica del sistema para el almacenamiento de hidrógeno depende fundamentalmente de dos parámetros: la relación superficie-volumen del material, y la cantidad y tamaño de poros disponibles del polímero. Para aumentar la capacidad de almacenamiento, los polímeros se disponen en el espacio de forma ineficiente, de manera que hay un mayor número de poros accesibles. Al igual que para la capacidad gravimétrica, se han realizado simulaciones para temperatura ambiente, $T=298.15$ K, y presiones entre 0.1 y 25 MPa, y para una temperatura de 77 K y presión en el rango entre 0.1 y 15 MPa.

6.3.1. Densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip.

La Figura 6.3.1 muestra las capacidades volumétricas de los monómeros HPB (panel a) y TMN-Trip (panel b), a 298.15 K.



(a) Resultados teóricos de la densidad volumétrica del HPB a 298.15 K.

(b) Resultados teóricos de la densidad volumétrica del TMN-Trip a 298.15 K.

Figura 6.3.1: Densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K.

Al igual que en el caso de las capacidades gravimétricas, la relación entre la densidad volumétrica y la presión es prácticamente lineal a temperatura ambiente. Los valores obtenidos son casi idénticos para ambos monómeros y presiones desde 0 hasta 25 MPa (Figura 6.3.2).

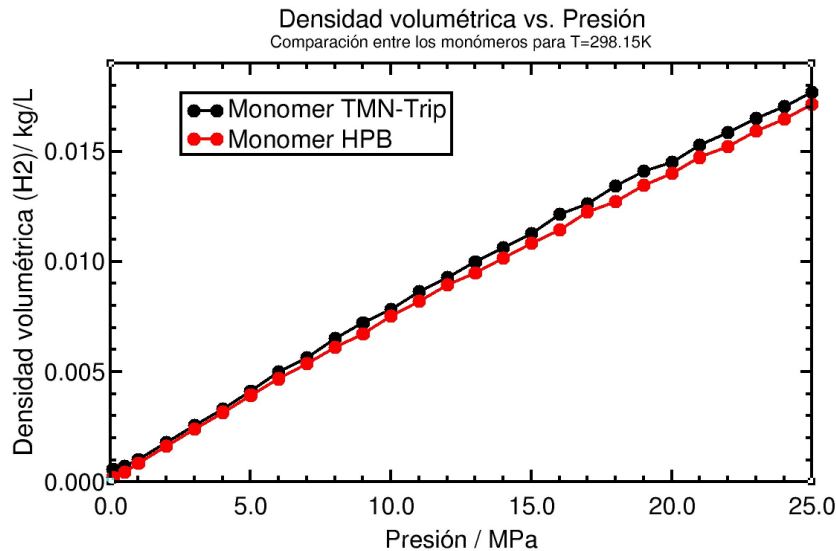
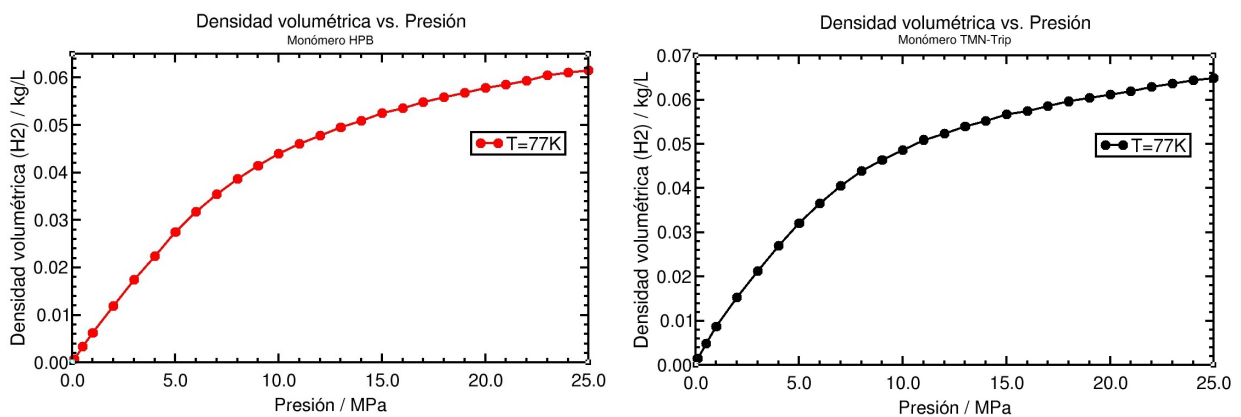


Figura 6.3.2: Comparación entre la densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 298.15 K.

Las Figuras 6.3.3a y 6.3.3b muestran los resultados de las capacidades volumétricas de los monómeros a 77 K. Al igual que ocurría con la capacidad gravimétrica, se observa un crecimiento lineal y un posterior comportamiento asintótico. No obstante, la saturación asociada a la capacidad volumétrica se alcanza en torno a los 10-15 MPa, frente a los 5 MPa de la capacidad gravimétrica, y es menos visible que para esta última, donde se alcanzaba una curva de pendiente próxima a cero.



(a) Resultados teóricos de la densidad volumétrica del monómero HPB a 77 K.

(b) Resultados teóricos de la densidad volumétrica del monómero TMN-Trip a 77 K.

Figura 6.3.3: Densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.

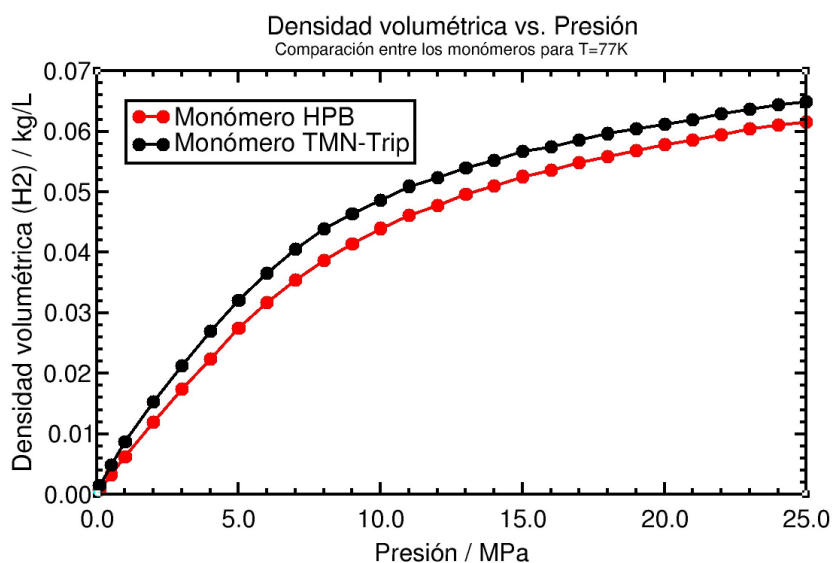


Figura 6.3.4: Comparación entre la densidad volumétrica de los monómeros HPB y TMN-Trip a 77 K.

Observamos que, a pesar de tener comportamientos muy similares tanto a 77 K como a 298.15 K, en ambos casos el monómero TMN-Trip toma valores ligeramente más altos en cuanto a la densidad volumétrica. Podemos entonces esperar que este comportamiento se mantenga para la cadena que conforma el polímero, obteniendo así una mayor densidad volumétrica frente a la presión para el polímero PIM-TMN-Trip. En la sección 6.4 se compararán y discutirán detalladamente estas diferencias.

6.3.2. Comparación de la densidad volumétrica entre polímeros.

Al igual que hemos hecho en la sección 6.2.5, se han representado las capacidades volumétricas de los tres polímeros estudiados en las Figuras 6.3.5 y 6.3.6, a 298.15 K y 77 K, respectivamente, para poder apreciar mejor las diferencias y similitudes entre las mismas.

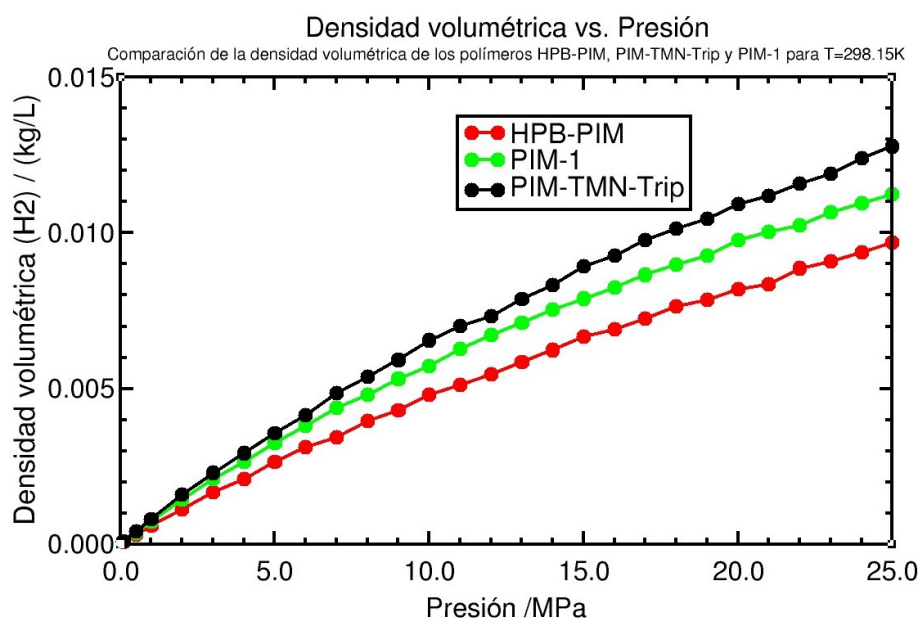


Figura 6.3.5: Comparación de la densidad volumétrica del HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1 a 298.15 K.

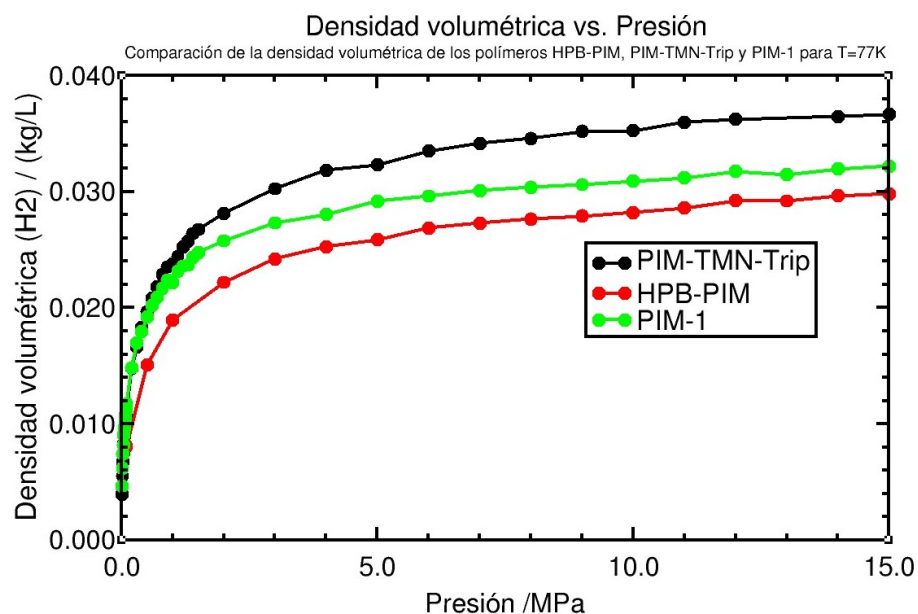


Figura 6.3.6: Comparación de la densidad volumétrica del HPB-PIM, PIM-TMN-Trip y PIM-1 a 77 K.

Al igual que ocurría para la capacidad gravimétrica, el PIM-TMN-Trip tiene una mayor densidad volumétrica que los otros dos polímeros, siendo la densidad volumétrica del HPB-PIM la menor de las tres. En ambos casos (capacidad gravimétrica y capacidad volumétrica), los polímeros se ordenan, de mayor a menor, de la siguiente forma: PIM-TMN-Trip, PIM-1, HPB-PIM. En la siguiente sección veremos que esto se debe a la relación entre ambas capacidades a través de la densidad de los polímeros.

6.4. Discusión y comparación de los resultados.

En esta sección, se discuten los resultados obtenidos de capacidades de almacenamiento de hidrógeno. La Tabla 6.1 muestra los valores obtenidos en las simulaciones para los monómeros, siendo el valor de la presión 25 MPa para el caso de temperatura ambiente y 15 MPa para la temperatura de 77 K.

Monómero	Densidad/kg/L	T/K	Capacidad gravimétrica/ % en masa	Capacidad volumétrica/ kg/L
HPB	0.125	298.15	12.025407	0.017140
		77	29.545003	0.052547
TMN-Trip	0.137	298.15	11.401871	0.017685
		77	29.264723	0.056757

Tabla 6.1: Resultados de los diferentes monómeros para el valor máximo de la presión en cada caso: 25 MPa para T=298.15 K y 15 MPa para T=77 K.

Además, en la Tabla 6.2 se han recogido los valores obtenidos en las simulaciones para cada uno de los polímeros estudiados, para el máximo valor de la presión, tanto a 298.15 K como a 77 K.

Polímero	Densidad/kg/L	T/K	Capacidad gravimétrica/ % en masa	Capacidad volumétrica/ kg/L
HPB-PIM	1.174	298.15	0.811814	0.009683
		77	2.459177	0.029828
PIM-1	1.114	298.15	0.986155	0.011251
		77	2.773068	0.032219
PIM-TMN-Trip	0.965	298.15	1.318193	0.012781
		77	3.691055	0.036669

Tabla 6.2: Resultados de los diferentes polímeros para el valor máximo de la presión en cada caso: 25 MPa para T=298.15 K y 15 MPa para T=77 K.

Desde los datos de las Tablas 6.1 y 6.2 se deduce el hecho de que el cociente ρ_{PIM}/vc es bastante mayor que 1. Además, la dependencia de la masa del adsorbato, $m_{\text{adsorbato}}$, con

la densidad del PIM, ρ_{PIM} , viene dada por: $m_{\text{adsorbato}} = V\rho_{\text{PIM}}$. Teniendo en cuenta estos dos factores, se encuentra una relación aproximada entre la capacidad gravimétrica y la capacidad volumétrica para los monómeros y los polímeros (6.4),

$$gc = \frac{100m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{\text{adsorbato}}} = \frac{100V\rho_{H_2}}{V\rho_{H_2} + V\rho_{\text{PIM}}} = \frac{100\rho_{H_2}}{\rho_{H_2} + \rho_{\text{PIM}}} = \frac{100vc}{vc + \rho_{\text{PIM}}} \simeq 100\frac{vc}{\rho_{\text{PIM}}}, \quad (6.4)$$

donde gc es la capacidad gravimétrica y vc es la capacidad volumétrica.

De acuerdo con la ecuación (6.4), es posible determinar la diferencia entre las capacidades gravimétricas de los monómeros y de los polímeros. Para el HPB-PIM y el PIM-TMN-Trip, se tienen las siguientes relaciones entre la densidad del monómero y la del polímero:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{HPB-monómero}} &\simeq 0,1\rho_{\text{HPB}}. \\ \rho_{\text{TMN-Trip-monómero}} &\simeq 0,142\rho_{\text{PIM-TMN-Trip}}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Por otro lado, dado que las capacidades gravimétricas del monómero y del polímero para $T=77\text{ K}$ y $P=15\text{ MPa}$ son, respectivamente:

$$\begin{aligned} v_{\text{CHPB-monómero}} &= 0,053\text{kg/L}. & v_{\text{CTMN-Trip-monómero}} &= 0,057\text{kg/L}. \\ v_{\text{CHPB}} &= 0,030\text{kg/L}. & v_{\text{CPIM-TMN-Trip}} &= 0,037\text{kg/L}. \end{aligned}$$

se obtiene,

$$\begin{aligned} v_{\text{CHPB-monómero}} &\simeq 1,8v_{\text{CHPB}}. \\ v_{\text{CTMN-Trip-monómero}} &\simeq 1,54v_{\text{CPIM-TMN-Trip}}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

que explica la relación entre las capacidades volumétricas de los monómeros y los PIMs. Además, de acuerdo con la relación dada por la ecuación (6.4), tenemos que

$$\begin{aligned} g_{\text{CHPB-monómero}} &\simeq 18g_{\text{CHPB}}. \\ g_{\text{CTMN-Trip-monómero}} &\simeq 15,4g_{\text{CPIM-TMN-Trip}}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en las simulaciones realizadas, mostrados en las tablas 6.2 y 6.1, se deduce que

$$\begin{aligned} g_{\text{CHPB-monómero}} &\simeq 12g_{\text{CHPB}}. \\ g_{\text{CTMN-Trip-monómero}} &\simeq 8g_{\text{CPIM-TMN-Trip}}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

lo cual es del orden de los factores obtenidos en (6.7) y explica los resultados obtenidos en los monómeros, cuya densidad es mucho menor que la de los polímeros. Hay que destacar que los cristales de monómeros no se han encontrado experimentalmente a temperatura ambiente y que habría que realizar estudios complementarios para saber si son estables tras desorber las moléculas de hidrógeno a presiones moderadas. En este trabajo han sido estudiados computacionalmente con dos objetivos. Por un lado, analizar las diferencias entre los diferentes monómeros que pueden explicar las diferencias entre los diferentes polímeros respectivos. Por otro lado, el estudio de los monómeros refleja un importante

hecho: cuanto más ligero es este tipo de nanomateriales, mayores capacidades gravimétricas son obtenidas (ecuación (6.4)). Es importante destacar que lo realista son los paquetes de PIMs y el rango de sus capacidades de almacenamiento de hidrógeno.

Respecto de las capacidades gravimétricas y volumétricas de los PIMs, dadas en la Tabla 6.2, la Figura 6.4.1 refleja que los resultados obtenidos verifican la ecuación (6.4). La Figura 6.4.1 representa las capacidades gravimétricas obtenidas desde las simulaciones realizadas, en función de lo que podemos llamar la capacidad gravimétrica estimada, dada por $\frac{100v_C}{\rho_{PIM}}$, mostrando que la aproximación dada por la ecuación (6.4), que relaciona las capacidades gravimétricas obtenidas con las capacidades gravimétricas aproximadas, es muy realista y prácticamente exacta a temperatura ambiente.

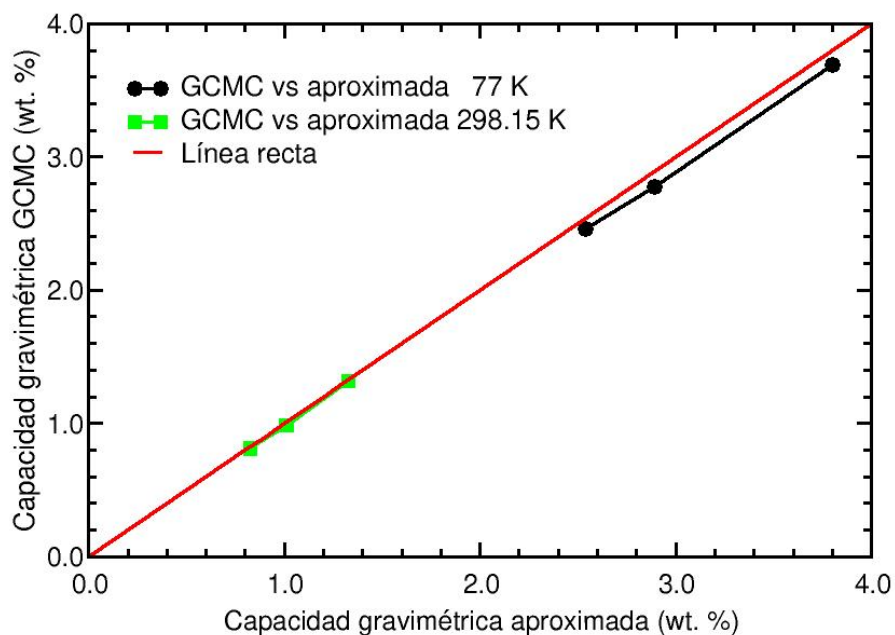


Figura 6.4.1: Comparación de la capacidad gravimétrica obtenida y la capacidad gravimétrica aproximada.

Por otro lado, en el caso de los PIMs, la Figura 6.4.2 muestra las capacidades volumétricas en función de $1/\sqrt{\rho_{PIM}\rho_{PIM}}$ (en color negro) a 298.15 K y a 77 K, y a la máxima presión estudiada. Los datos han sido ajustados, obteniendo como mejor ajuste el comportamiento lineal (color rojo), en ambas temperaturas.

Por tanto, se deduce la dependencia de la capacidad volumétrica con la densidad del PIM:

$$v_C \propto 1/\sqrt{\rho_{PIM}\rho_{PIM}} \quad (6.9)$$

Consecuentemente, cuanto más ligero es el PIM, mayor es su capacidad volumétrica.

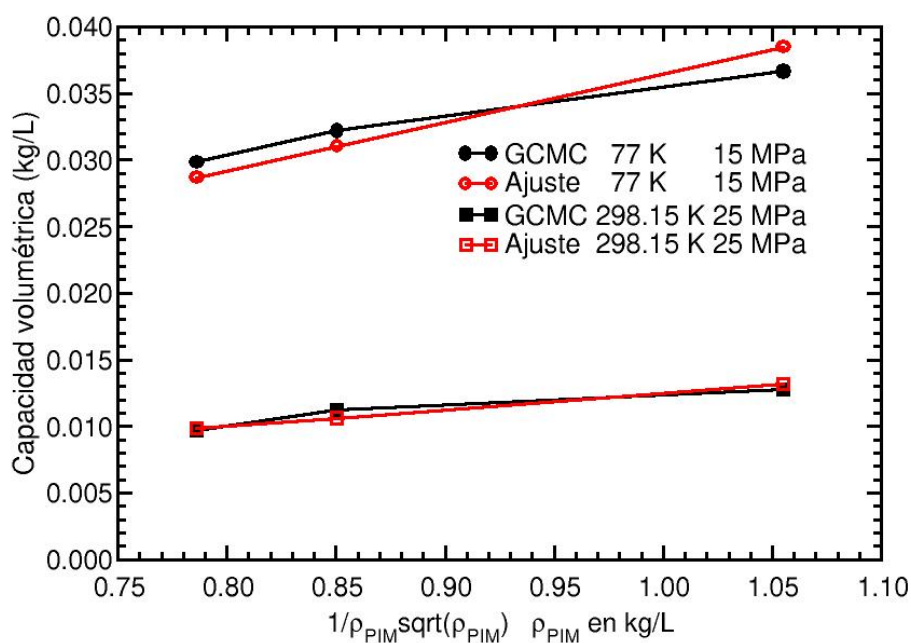


Figura 6.4.2: Capacidad volumétrica en función de $1/\sqrt{\rho_{PIM}\rho_{PIM}}$.

Respecto de la capacidad gravimétrica del PIM, su aumento es mayor que el aumento de la capacidad volumétrica, ya que cuanto más ligero es el PIM, además de aumentar el numerador de la ecuación (6.4) (al aumentar la capacidad volumétrica) disminuye el denominador. Por ello, una disminución de la densidad del PIM provoca un aumento de la densidad volumétrica y un incremento aún mayor de la capacidad gravimétrica, que es un efecto deseado en la búsqueda de nuevos nanomateriales para almacenamiento de hidrógeno. Esto concuerda con los resultados que se muestran en la Tabla 6.2, ya que el PIM-TMN-Trip es el polímero más ligero, con menor densidad, y es también el que presenta una mayor capacidad gravimétrica, cumpliendo con la relación dada por (6.4). De la misma forma, la capacidad volumétrica del HPB-PIM es la menor de los tres, y su densidad es la mayor, siendo la capacidad gravimétrica menor que la del PIM-1 y la del PIM-TMN-Trip.

Las ecuaciones (6.4) y (6.9) explican los resultados obtenidos para las capacidades gravimétricas y volumétricas y la relación entre ellas para todos los PIMs estudiados. Además, dichas ecuaciones manifiestan la importancia de los PIMs en el almacenamiento de hidrógeno y promueve la búsqueda de PIMs ligeros, de modo que la capacidad gravimétrica sea alta. No hay que olvidar que actualmente interesan nanomateriales que puedan adsorber hidrógeno presentando elevadas capacidades gravimétricas para poder ser usados, en un vehículo de hidrógeno, por ejemplo. Además, el hecho de la variabilidad de las estructuras de PIMs y su ligereza, les convierte en materiales versátiles, en principio, para alcanzar este propósito.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.

En este trabajo, se ha planteado el problema actual de la industria energética y la búsqueda de energías alternativas a los hidrocarburos. La economía del hidrógeno es la nueva estructura del negocio energético y el sistema de relaciones técnico-económicas y sociales que se genera como consecuencia del reemplazo gradual de los combustibles fósiles por el hidrógeno. El principal inconveniente en este marco es el almacenamiento de hidrógeno, que es difícil debido a su baja densidad. Una posible forma de evitar este inconveniente es utilizar materiales que puedan adsorber y desorber grandes cantidades de este gas. En este contexto, en este TFG se han llevado a cabo simulaciones con el método de Monte Carlo-Metrópolis para el cálculo de magnitudes asociadas a la capacidad de adsorción de hidrógeno de tres polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs): HPB-PIM, PIM-TMN-Trip, y PIM-1 y sus respectivos monómeros. Las simulaciones se han realizado a temperatura ambiente y presiones entre 0.1 MPa y 25 MPa, y a 77 K y presiones entre 0.1 MPa y 25 MPa. Aunque las capacidades de almacenamiento son mucho mayores para los monómeros que para los polímeros, el estudio más realista es el de los polímeros.

Los capacidades de almacenamiento de hidrógeno están en buen acuerdo con experimentos anteriores, lo cual corrobora los resultados de este TFG. Se encuentra que de los tres polímeros, el polímero PIM-TMN-Trip es el que presenta la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Su ligereza y ordenamiento hace que aumente el número de poros accesibles. Aunque una gran superficie BET puede contribuir a una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, el factor crucial en la capacidad de almacenamiento es la densidad de los PIMs. A menor densidad, mayor capacidad volumétrica, y mucha mayor capacidad gravimétrica, la cual es aproximadamente inversamente proporcional la densidad del PIM elevada a $3/2$. Este hallazgo, unido al hecho de que los polímeros tienen una configuración flexible que les permite modificar su estructura, sugieren la investigación de nuevos PIMs con posibles mayores capacidades de almacenamiento de hidrógeno, y abren nuevas perspectivas de trabajo futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- (PDF) Fuel Cell Handbook — Elton J Cairns - Academia.edu. (s.f.). 2021-05-26. Consultado desde https://www.academia.edu/20598171/Fuel_Cell_Handbook?auto=download
- Arabi Shamsabadi, A., Rezakazemi, M., Seidi, F., Riazi, H., Aminabhavi, T. y Soroush, M. (2021). Next generation polymers of intrinsic microporosity with tunable moieties for ultrahigh permeation and precise molecular CO₂ separation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 84, 100903. doi:10.1016/j.pecs.2021.100903
- Barea Martínez, E. (2007). Interés del almacenamiento de hidrógeno en medios de automoción. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 103(1), 13-20.
- Berry, G. D. y Aceves, S. M. (2006). *La Economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial** (inf. téc. N.º 1). Universidad de Guanajuato. Consultado desde <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41616101>
- Bossel, U. y Eliasson, B. (s.f.). *Energy Hydrogen Economy*.
- Boudghene Stambouli, A. y Traversa, E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. doi:10.1016/S1364-0321(01)00015-6
- Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E. (1938). *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Consultado desde <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Budd, P. M., Butler, A., Selbie, J., Mahmood, K., McKeown, N. B., Ghanem, B., ... Walton, A. (2007). The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), 1802-1808. doi:10.1039/b618053a
- Budd, P. M., Ghanem, B. S., Makhseed, S., McKeown, N. B., Msayib, K. J. y Tattershall, C. E. (2004). Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications*, 4(2), 230-231. doi:10.1039/b311764b
- Budd, P. M., McKeown, N. B. y Fritsch, D. (2005). Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 15(20), 1977-1986. doi:10.1039/b417402j
- Budd, P. M., Msayib, K. J., Tattershall, C. E., Ghanem, B. S., Reynolds, K. J., McKeown, N. B. y Fritsch, D. (2005). Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. *Journal of Membrane Science*, 251(1-2), 263-269. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.009

- Carpentis, C. (1988). Storage, Transport and Distribution of Hydrogen. En *Hydrogen as an Energy Carrier* (pp. 249-289). doi:10.1007/978-3-642-61561-0_{ }10
- Carta, M., Bernardo, P., Clarizia, G., Jansen, J. C. y McKeown, N. B. (2014). Gas Permeability of Hexaphenylbenzene Based Polymers of Intrinsic Microporosity. *47*, 34. doi:10.1021/ma501925j
- Carta, M., Croad, M., Malpass-Evans, R., Jansen, J. C., Bernardo, P., Clarizia, G., . . . McKeown, N. B. (2014). Triptycene induced enhancement of membrane gas selectivity for microporous Tröger's base polymers. *Advanced Materials*, *26*(21), 3526-3531. doi:10.1002/adma.201305783
- Carta, M., Raftery, J. y McKeown, N. B. (2011). Crystal structures of 5,6,5,6-tetramethoxy-1,1- spirobisindane-3,3-dione and two of its fluorene adducts. *Journal of Chemical Crystallography*, *41*(2), 98-104. doi:10.1007/s10870-010-9844-1
- Carvajal Osorio, H., Babativa, J. H. y Alonso, J. A. (2011). Estudio sobre producción de H₂ con hidroelectricidad para una economía de hidrógeno en Colombia. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, *12*(1), 31-42. doi:10.25100/iyc.v12i1.2700
- Celdas de combustible. Saberes y Ciencias. (s.f.). 2021-05-23. Consultado desde <https://saberesyciencias.com.mx/2012/09/16/celdas-de-combustible/>
- Cheung, P. S. y Powles, J. G. (1975). The properties of liquid nitrogen IV. A computer simulation. *Molecular Physics*, *30*(3), 921-949. doi:10.1080/00268977500102461
- Coche eléctrico o de hidrógeno: comparativa, ventajas, desventajas y ahorros. (s.f.). 2021-05-23. Consultado desde https://www.lespanol.com/omicron/tecnologia/20200225/coches-electricos-hidrogeno-pros-contras-comprar/469954154_0.html
- Dunitz, J. D., Filippini, G. y Gavezzotti, A. (2000). A statistical study of density and packing variations among crystalline isomers. En *Tetrahedron* (Vol. 56, pp. 6595-6601). doi:10.1016/S0040-4020(00)00460-9
- e-REDING. Biblioteca de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla. (s.f.). 2021-05-23. Consultado desde <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/30127>
- El Azzeh, S., Sarshar, M. y Fayaz, R. (2011). Hydrogen Economy and the Built Environment. *Proceedings of the World Renewable Energy Congress – Sweden, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden*, *57*(November), 1986-1995. doi:10.3384/ecp110571986
- España podría demandar entre 100 y 150 nuevas hidrogeneras durante los próximos 10 años - Actualidad - Híbridos y Eléctricos — Coches eléctricos, híbridos enchufables. (s.f.). Consultado desde <https://tinyurl.com/kw8n7bw3l>
- Fang, W., Zhang, L. y Jiang, J. (2011). Gas permeation and separation in functionalized polymers of intrinsic microporosity: A combination of molecular simulations and ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(29), 14123-14130. doi:10.1021/jp204193g
- Feynman, R., Hibbs, A. y Styer, D. (2010). Quantum mechanics and path integrals. Consultado desde <https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=JkMuDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=xHeNeyzk2x&sig=m7puIeZYZWxpwxIR6kzu8sBNg5M>
- Frentrup, H., Hart, K. E., Colina, C. M. y Müller, E. A. (2015). In silico determination of gas permeabilities by non-equilibrium molecular dynamics: CO₂ and He through PIM-1. *Membranes*, *5*(1), 99-119. doi:10.3390/membranes5010099
- Frost, H., Du, T. y Snurr, R. Q. (2006). Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal-Organic Frameworks. doi:10.1021/jp060433

Fuel Cell Handbook (Seventh Edition). (2004).

Garberoglio, G., Skoulidas, A. I. y Johnson, J. K. (2005). Adsorption of Gases in Metal Organic Materials: Comparison of Simulations and Experiments. doi:[10.1021/jp0509481](https://doi.org/10.1021/jp0509481)

Germain, J., Hradil, J., Fréchet, J. M. y Svec, F. (2006). High surface area nanoporous polymers for reversible hydrogen storage. *Chemistry of Materials*, 18(18), 4430-4435. doi:[10.1021/cm061186p](https://doi.org/10.1021/cm061186p)

Ghanem, B. S., Hashem, M., Harris, K. D., Msayib, K. J., Xu, M., Budd, P. M., ... McKeown, N. B. (2010). Triptycene-based polymers of intrinsic microporosity: Organic materials that can be tailored for gas adsorption. *Macromolecules*, 43(12), 5287-5294. doi:[10.1021/ma100640m](https://doi.org/10.1021/ma100640m)

Ghanem, B. S., Msayib, K. J., McKeown, N. B., Harris, K. D., Pan, Z., Budd, P. M., ... Walton, A. (2007). A triptycene-based polymer of intrinsic microporosity that displays enhanced surface area and hydrogen adsorption. *Chemical Communications*, (1), 67-69. doi:[10.1039/b614214a](https://doi.org/10.1039/b614214a)

Good, R. J. y Hope, C. J. (1970). New combining rule for intermolecular distances in intermolecular potential functions. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2), 540-543. doi:[10.1063/1.1674022](https://doi.org/10.1063/1.1674022)

H2-Stations - H2Stations.org. (s.f.). 2021-05-23. Consultado desde <https://www.h2stations.org/>

Hashem, M., Bezzu, C. G., Kariuki, B. M. y McKeown, N. B. (2011). Enhancing the rigidity of a network polymer of intrinsic microporosity by the combined use of phthalocyanine and triptycene components. *Polymer Chemistry*, 2(10), 2190-2192. doi:[10.1039/c1py00288k](https://doi.org/10.1039/c1py00288k)

Hernández, A. N. I. y Ternero, V. J. R. (2017). Estudio de un sistema de desalación y de producción de hidrógeno alimentado medianre energías renovables.

Heuchel, M., Fritsch, D., Budd, P. M., McKeown, N. B. y Hofmann, D. (2008). Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), 84-99. doi:[10.1016/j.memsci.2008.02.038](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.038)

Hydrogen Storage — Department of Energy. (s.f.). <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>. Consultado desde <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

Hydrogen Storage in Polymers of Intrinsic Microporosity Author Hydrogen Storage in Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs). (2019).

Igoe, J. (2005). *The End of Oil: On the Edge of a Perilous New World* (inf. téc. N.º 1).

Ilinitch, O. M., Fenelonov, V. B., Lapkin, A. A., Okkel, L. G., Terskikh, V. V. y Zamarayev, K. I. (1999). Intrinsic microporosity and gas transport in polyphenylene oxide polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(1-2), 97-110. doi:[10.1016/S1387-1811\(99\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00060-8)

ISO - ISO 9277:2010 - Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. (s.f.). Consultado desde <https://www.iso.org/standard/44941.html>

ISO [International Organization for Standardization]. (2010). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method (ISO 9277:2010(E)). *Reference number ISO, 9277(9277)*, 30 pp. Consultado desde www.iso.org

- Klontzas, E., Tylianakis, E. y Froudakis, G. E. (s.f.). Hydrogen Storage in 3D Covalent Organic Frameworks. A Multiscale Theoretical Investigation. doi:[10.1021/jp711326g](https://doi.org/10.1021/jp711326g)
- Langton, R., Clark, C., Hewitt, M. y Richards, L. (2009). Fuel Storage. *Aircraft Fuel Systems*, (2), 31-51. doi:[10.1002/9780470059470.ch3](https://doi.org/10.1002/9780470059470.ch3)
- Larsen, G. S., Lin, P., Hart, K. E. y Colina, C. M. (2011). Molecular simulations of pim-1-like polymers of intrinsic microporosity. *Macromolecules*, 44(17), 6944-6951. doi:[10.1021/ma200345v](https://doi.org/10.1021/ma200345v)
- Lee, J. Y., Wood, C. D., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J. y Cooper, A. I. (2006). Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers. *Chemical Communications*, (25), 2670-2672. doi:[10.1039/b604625h](https://doi.org/10.1039/b604625h)
- Li, H.-W. y Onoue, K. (2016). Compressed Hydrogen: High-Pressure Hydrogen Tanks. (pp. 273-278). doi:[10.1007/978-4-431-56042-5_{_}19](https://doi.org/10.1007/978-4-431-56042-5_{_}19)
- Mayo, S. L., Olafson, B. D. y Iii, W. A. G. (1990). *DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations*. BioDesign, Inc. Consultado desde <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Mc Keown, N. B. y Budd, P. M. (2006a). Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 35(8), 675-683. doi:[10.1039/b600349d](https://doi.org/10.1039/b600349d)
- McDermott, A. G., Larsen, G. S., Budd, P. M., Colina, C. M. y Runt, J. (2011). Structural characterization of a polymer of intrinsic microporosity: X-ray scattering with interpretation enhanced by molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 44(1), 14-16. doi:[10.1021/ma1024945](https://doi.org/10.1021/ma1024945)
- McKeown, N. B. (2012). Polymers of Intrinsic Microporosity. *ISRN Materials Science*, 2012, 1-16. doi:[10.5402/2012/513986](https://doi.org/10.5402/2012/513986)
- McKeown, N. B. (2020). Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs). *Polymer*, 202, 122736. doi:[10.1016/j.polymer.2020.122736](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122736)
- McKeown, N. B., Gahnem, B., Msayib, K. J., Budd, P. M., Tattershall, C. E., Mahmood, K., ... Walton, A. (2006b). Towards polymer-based hydrogen storage materials: Engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(11), 1804-1807. doi:[10.1002/anie.200504241](https://doi.org/10.1002/anie.200504241)
- Molefe, L. Y., Musyoka, N. M., Ren, J., Langmi, H. W., Ndungu, P. G., Dawson, R. y Mathe, M. (2019). Synthesis of porous polymer-based metal-organic frameworks monolithic hybrid composite for hydrogen storage application. *Journal of Materials Science*, 54(9), 7078-7086. doi:[10.1007/s10853-019-03367-1](https://doi.org/10.1007/s10853-019-03367-1)
- Molina, L. M. (2013). Física Computacional.
- Muthu, R. N., Rajashabala, S. y Kannan, R. (2019). Synthesis and characterization of microporous hybrid nanocomposite membrane as potential hydrogen storage medium towards fuel cell applications. *Ionics*, 25(8), 3561-3575. doi:[10.1007/s11581-019-02957-y](https://doi.org/10.1007/s11581-019-02957-y)
- Naiying, D., Jingshe, S., Robertson, G. P., Pinnau, I. y Guiver, M. D. (2008). Linear high molecular weight ladder polymer via fast polycondensation of 5,5,6,6-tetrahydroxy-3,3,3,3-tetramethylspirobisindane with 1,4-dicyanotetrafluorobenzene. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(10), 783-788. doi:[10.1002/marc.200800038](https://doi.org/10.1002/marc.200800038)
- Olla, P. (2015). *An Introduction to Thermodynamics and Statistical Physics* (1st ed. 20). doi:[10.1007/978-3-319-06188-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-06188-7)

- On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas. (1924). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738), 463-477. doi:[10.1098/rspa.1924.0082](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082)
- Phillips, A. B. y Shivaram, B. S. (2008). High capacity hydrogen absorption in transition metal-ethylene complexes observed via nanogravimetry. *Physical Review Letters*, 100(10), 1-4. doi:[10.1103/PhysRevLett.100.105505](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.105505)
- Pino Priego, A. (2009). *Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El caso de la producción de hidrógeno* (Tesis doctoral).
- Polak-Kraśna, K., Dawson, R., Holyfield, L. T., Bowen, C. R., Burrows, A. D. y Mays, T. J. (2017). Mechanical characterisation of polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for hydrogen storage applications. *Journal of Materials Science*, 52(7), 3862-3875. doi:[10.1007/s10853-016-0647-4](https://doi.org/10.1007/s10853-016-0647-4)
- Ram B. Gupta (Ed.). (2008). *Hydrogen fuel. Production, Transport and storage*. CRC Press Taylor & Francis Group.
- Ramimoghadam, D. [D.], Gray, E. M. A. y Webb, C. J. (2016). Review of polymers of intrinsic microporosity for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(38), 16944-16965. doi:[10.1016/j.ijhydene.2016.07.134](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.134)
- Ramimoghadam, D. [Donya], Brown, C. L., Boyd, S. E., Gray, E. M. A. y Webb, C. J. (2019). Hydrogen uptake properties of a nanoporous PIM-1-polyaniline nanocomposite polymer. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(39), 22436-22443. doi:[10.1039/c9ta04844h](https://doi.org/10.1039/c9ta04844h)
- Renfe recula y comparará trenes de hidrógeno en vez de los de diesel para media distancia y cercanías por 1.300 millones – El Periodico de la Energía — El Periodico de la Energía con información diaria sobre energía eléctrica, eólica, renovable, petróleo y. (s.f.). 2021-05-23. Consultado desde [https://elperiodicodelaenergia.com/renfe-recula-y-comprara-trenes-de-hidrogeno-en-vez-de-los-de-diesel-para-media-distancia-y-cercanias-por-1-300-millones/amp/](https://elperiodicodelaenergia.com/renfe-recula-y-comprara-trenes-de-hidrogeno-en-vez-de-los-de-diesel-para-media-distancia-y-cercanias-por-1-300-millones/)
- Rifkin, J. (2002). *La economía del hidrógeno : la creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*. Barcelona [etc: Paidós.
- Rochat, S., Polak-Kraśna, K., Tian, M., Holyfield, L. T., Mays, T. J., Bowen, C. R. y Burrows, A. D. (2017). Hydrogen storage in polymer-based processable microporous composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(35), 18752-18761. doi:[10.1039/c7ta05232d](https://doi.org/10.1039/c7ta05232d)
- Rose, I., Bezzu, G., Carta, M., Comesaña-Gándara, B., Lasseguette, E., Ferrari, M. C., ... McKeown, N. B. (2017). Polymer ultrapermeability from the inefficient packing of 2D chains. *Nature Materials*, 16(9), 932-937. doi:[10.1038/nmat4939](https://doi.org/10.1038/nmat4939)
- Rzepka, M. y Lamp, P. (1998). Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes. doi:[10.1021/jp9829602](https://doi.org/10.1021/jp9829602)
- Sciences, P. y Chaukura, N. (2011). Sorption of Gases and Liquids by Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs).
- Short, R., Carta, M., Bezzu, C. G., Fritsch, D., Kariuki, B. M. y McKeown, N. B. (2011). Hexaphenylbenzene-based polymers of intrinsic microporosity. *Chemical Communications*, 47(24), 6822-6824. doi:[10.1039/c1cc11717c](https://doi.org/10.1039/c1cc11717c)

- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203. doi:[10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Solano, J. (2004). Hacia una economía basada en el hidrógeno. *Anales de la Universidad Metropolitana*, 4(1), 165-180.
- Stanovsky, P., Zitkova, A., Karaszova, M., Šyc, M., Jansen, J., Comesaña-Gándara, B., ... Izak, P. (2020). Flue gas purification with membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-TMN-Trip. *Separation and Purification Technology*, 242, 116814. doi:[10.1016/j.seppur.2020.116814](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116814)
- Stanovsky, P., Zitkova, A., Karaszova, M. [Magda], Šyc, M., Jansen, J. C., Comesaña Gándara, B., ... Izak, P. (2020). Flue gas purification with membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-TMN-Trip. *Separation and Purification Technology*, 242, 116814. doi:[10.1016/j.seppur.2020.116814](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116814)
- Tamaddondar, M., Foster, A. B., Luque-Alled, J. M., Msayib, K. J., Carta, M., Sorribas, S., ... Budd, P. M. (2020). Intrinsically Microporous Polymer Nanosheets for High-Performance Gas Separation Membranes. *Macromolecular Rapid Communications*, 41(2). doi:[10.1002/marc.201900572](https://doi.org/10.1002/marc.201900572)
- Tiab, D. (2004). *Petrophysics theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties* (2nd ed.) (E. C. Donaldson, Ed.). Boston: Gulf Professional Pub.
- Tian, M., Rochat, S., Fawcett, H., Burrows, A. D., Bowen, C. R. y Mays, T. J. (2020). Chemical modification of the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for enhanced hydrogen storage. *Adsorption*, 26(7), 1083-1091. doi:[10.1007/s10450-020-00239-y](https://doi.org/10.1007/s10450-020-00239-y)
- Tian, M., Rochat, S., Polak-Kraśna, K., Holyfield, L. T., Burrows, A. D., Bowen, C. R. y Mays, T. J. (2019). Nanoporous polymer-based composites for enhanced hydrogen storage. *Adsorption*, 25(4), 889-901. doi:[10.1007/s10450-019-00065-x](https://doi.org/10.1007/s10450-019-00065-x)
- Uned, C. D. E. L. A. (s.f.). *Mecánica estadística*.
- Wang, Y., Ma, X., Ghanem, B. S., Alghunaimi, F., Pinnau, I. y Han, Y. (2018). Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations. *Materials Today Nano*, 3(2018), 69-95. doi:[10.1016/j.mtnano.2018.11.003](https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.11.003)
- What is Methanol, its uses, energies—Methanol Institute. (s.f.). 2021-05-23. Consultado desde <https://www.methanol.org/>
- Wood, C. D., Tan, B., Trewin, A., Su, F., Rosseinsky, M. J., Bradshaw, D., ... Cooper, A. I. (2008). Microporous organic polymers for methane storage. *Advanced Materials*, 20(10), 1916-1921. doi:[10.1002/adma.200702397](https://doi.org/10.1002/adma.200702397)
- Yin, Y. y Guiver, M. D. (2017). Microporous polymers: Ultraporous membranes. *Nature Materials*, 16(9), 880-881. doi:[10.1038/nmat4961](https://doi.org/10.1038/nmat4961)
- Zhang, L., Fang, W. y Jiang, J. (2011). Effects of residual solvent on membrane structure and gas permeation in a polymer of intrinsic microporosity: Insight from atomistic simulation. *Materials Engineering and Sciences Division - Core Programming Topic at the 2011 AIChE Annual Meeting, 1*, 541-547. doi:[10.1021/jp2029888](https://doi.org/10.1021/jp2029888)
- Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172. doi:[10.1007/s00114-004-0516-x](https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x)