



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y METANO EN 1-DMF, UN NUEVO MOF

Autor: Payo García, Juan

Tutor/es: Cabria Álvaro, Iván

Torres Cabrera, M^a Begoña

8 de Junio de 2022

Resumen

Como consecuencia del aumento de la contaminación y la problemática del cambio climático, se han de proponer nuevas alternativas energéticas que minimicen las emisiones de gases de efecto invernadero. Este hecho es más apreciable en el sector de los transportes, de tal manera que los vehículos de hidrógeno son una alternativa a medio-largo plazo a los vehículos de gasoil o gasolina y los vehículos de gas natural como alternativa más inmediata.

En este trabajo se estudia la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y metano en estado gaseoso en el interior de los poros de un MOF (Metal-Organic Framework), más concretamente en el 1-DMF, que se presenta como un prometedor material para el almacenamiento tanto de hidrógeno como de metano, debido sus cualidades físicas y estructurales. Para estudiar estas capacidades se han llevado a cabo simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis en el conjunto gran canónico a una temperatura de 298.15 K y a unas presiones comprendidas entre 0.1 y 25 MPa. A través de estas simulaciones se han calculado las capacidades volumétricas y gravimétricas del material para la adsorción de ambos gases.

Por último, se han comparado los resultados de las simulaciones del 1-DMF con los objetivos para el almacenamiento de hidrógeno y metano propuestos por el DOE (Departamento de Energía de los Estados Unidos), así como con otros MOFs. Esta comparación deja patente lo prometedor que es el MOF estudiado.

Abstract

As a consequence of the increase in pollution and the problem of climate change, new energy alternatives that minimize greenhouse gas emissions must be proposed. This fact is more noticeable in the transport sector, so that hydrogen vehicles are a medium-long term alternative to diesel or gasoline vehicles and natural gas vehicles as a more immediate alternative.

In this work we study the storage capacity of hydrogen and methane in gaseous state inside the pores of a MOF (Metal-Organic Framework), more specifically in the 1-DMF, which is presented as a promising material for the storage of both hydrogen and methane, due to its physical and structural qualities. To study these capacities, Monte Carlo-Metropolis simulations have been carried out on the Grand Canonical ensemble at a temperature of 298.15 K and at pressures ranging from 0.1 to 25 MPa. Through these simulations, the volumetric and gravimetric capacities of the material for the adsorption of both gases have been calculated.

Finally, the results of the simulations of the 1-DMF have been compared with the targets for hydrogen and methane storage proposed by the DOE (U.S. Department of Energy), as well as with other MOFs. This comparison makes it clear how promising is the studied MOF.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción: La economía del hidrógeno y del metano | 1 |
| 2. Almacenamiento y uso del hidrógeno y metano | 2 |
| 2.1. Adsorción de gases en materiales nanoporosos..... | 3 |
| 2.2. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno y metano | 5 |
| 2.3. Uso del hidrógeno y del metano como combustibles | 5 |
| 3. Los materiales sólidos nanoporosos: los MOFs..... | 10 |
| 3.1. MOFs (Metal-Organic Frameworks)..... | 10 |
| 3.2. 1-DMF | 12 |
| 4. El método de Monte Carlo-Metrópolis: Simulaciones GCMC | 15 |
| 4.1. El método de Monte Carlo, el método de Monte Carlo-Metrópolis y las simulaciones GCMC | 15 |
| 4.2. Algoritmo GCMC | 21 |
| 4.3. Parámetros de las simulaciones GCMC | 21 |
| 4.4. Energía Potencial | 22 |
| 4.5. Ecuación de estado y potencial químico | 23 |
| 5. Presentación y análisis de los resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de hidrógeno y metano en el 1-DMF | 25 |
| 5.1. Resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de hidrógeno en el 1-DMF | 25 |

SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS
DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y METANO
EN 1-DMF, UN NUEVO MOF

TRABAJO FIN DE GRADO

| | |
|--|-----------|
| 5.2. Resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de metano en el 1-DMF | 30 |
| 5.3. Comparativa con las capacidades propuestas por el DOE. Autonomía. .. | 34 |
| 6. Conclusiones | 37 |
| Lista de acrónimos..... | 39 |
| Referencias | 40 |
| Índice de figuras | 44 |
| Índice de tablas | 46 |

1. Introducción: La economía del hidrógeno y del metano

Con el paso del tiempo el gasto energético mundial ha ido aumentando años tras año. Únicamente se ha frenado este aumento tras la crisis económica de 2009, donde se vio una leve disminución del gasto y en el año 2020, tras las medidas impuestas a nivel internacional para combatir la situación del COVID-19, que originó una disminución global entorno al 4 %, respecto de los años anteriores [1].

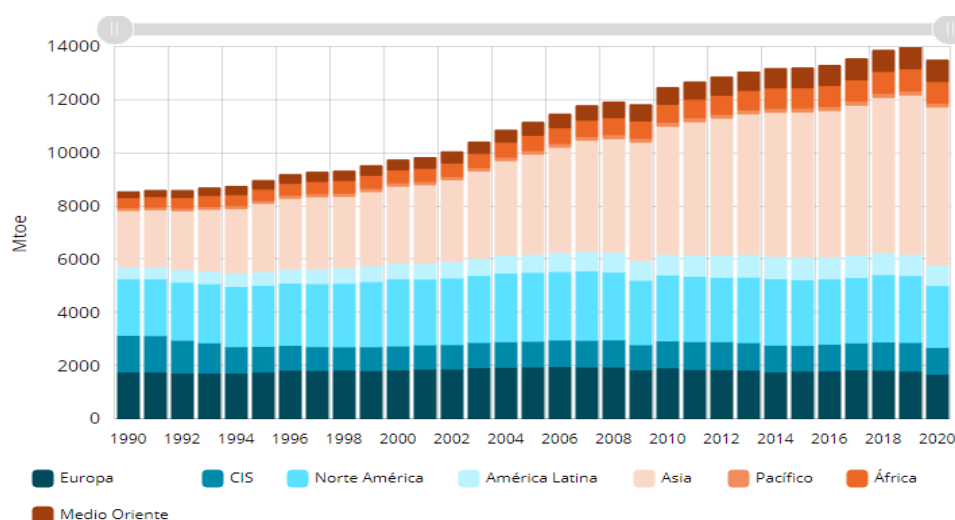


Figura 1. Consumo energético mundial periodo 1990-2020 [1].

Debido a esta demanda de energía por parte de todos los sectores de la producción (transporte, industria, etc.) la generación de gases y partículas contaminantes se han incrementado. Esta situación ha llevado a que los gobiernos de todo el planeta se hayan reunido y estén buscando, actualmente, soluciones a esta problemática. Proyectos como los surgidos a través del Acuerdo de París [2] están incentivando la creación de nuevas maneras de obtener energía, dejando atrás un modelo basado en combustibles fósiles, y apostando cada vez más por nuevas fuentes de energía menos contaminantes. Entre las energías renovables como la solar o la eólica, encontramos al hidrógeno como un sustituto eficaz de los derivados del petróleo o el carbón; esto es debido a que el hidrógeno es el material más abundante del universo y su obtención no genera apenas contaminación.

La necesidad de nuevas fuentes de energía se hace más palpable si nos enfocamos en el sector del transporte, el cual supuso el 40 % del consumo total de energía en España en el año 2018, según la OTLE (Observatorio de Transporte y Logística de España) [3]. Teniendo en cuenta estos datos, debe buscarse una solución que satisfaga la necesidad de consumo a la vez que sacie la necesidad de un proceso de obtención de energía más limpio y barato que los combustibles derivados del petróleo.

En este contexto, el hidrógeno es un vector energético, es decir, es un transportador que transforma energía química en eléctrica. Durante este proceso, que es el inverso a la electrólisis, el hidrógeno se transforma en agua generando electricidad y vapor de agua. Este proceso es limpio y más eficiente que el de los coches de combustión, ya que un medio de transporte que utilice células de hidrógeno es, a efectos prácticos, un vehículo eléctrico.

Otra alternativa a tener en cuenta para el transporte de mercancías y personas es el gas natural comprimido, el cual, aun siendo contaminante, emite un 17 % menos de partículas de CO₂ al aire que el gasoil [4] siendo más limpio y barato. Cabe hacer un inciso en referencia al precio actual del gas natural ya que, aunque hoy en día se ha producido un aumento de este debido a diferentes factores políticos, se espera una bajada de nuevo a los valores vigentes en el año 2021. Por estos motivos, empresas de mensajería con carácter internacional como Amazon, por ejemplo, han reforzado sus flotas de transporte en España con camiones de gas natural comprimido.

2. Almacenamiento y uso del hidrógeno y metano

El primer problema que nos encontramos a la hora de sustituir los carburantes habituales por el hidrógeno o el metano es como transportarlos en un vehículo en forma de combustible de manera eficiente y segura, al ser compuestos altamente inflamables. Hay varias maneras de almacenarlos que presentan algunos inconvenientes. En el caso del hidrógeno, al almacenarse en estado líquido, se necesita una tecnología criogénica que lo mantenga en ese estado. En el caso del metano, el principal problema del gas natural licuado (GNL) es el peso del tanque y la evaporación de este, por lo tanto, quedan

excluidos para su transporte los vehículos ligeros como los coches, que suelen mantenerse más tiempo inactivos. En estado gaseoso, tanto el hidrógeno como el metano presentan el problema de tener que ser almacenados en recipientes resistentes a altas presiones, y esto a su vez conlleva otro problema, que es la escasa capacidad de almacenamiento.

La solución actual que se propone a estos problemas de almacenamiento de hidrógeno y metano es el almacenamiento de estos elementos en estado gaseoso en materiales sólidos porosos.

2.1. Adsorción de gases en materiales nanoporosos.

A la hora de almacenar el hidrógeno o el metano en estado gaseoso dentro de un material tenemos dos métodos posibles, la quimisorción y la fisisorción.

La **quimisorción** es el proceso por el cual las moléculas de gas son adsorbidas (por el material) alterando las propiedades químicas del material y las de las moléculas del gas. Este proceso queda descartado como posible método de adsorción de los gases de metano e hidrógeno ya que las moléculas de dichos gases modificarían sus características [5].

La **fisisorción** [6] consiste en la adsorción de las moléculas de gas manteniendo las propiedades químicas del material adsorbente y las del gas adsorbido. Esta adsorción se debe a las fuerzas entre las partículas de gas y las de la superficie del material (fuerzas de Van der Waals). En los poros de materiales nanoporosos podemos encontrar un solapamiento de los potenciales atractivos de las paredes opuestas, generándose un potencial más profundo y aumentando, consecuentemente, la capacidad de almacenamiento del material. Este aumento de la interacción entre las partículas del gas y las del material genera una densidad mayor de partículas en las zonas próximas a la superficie del material que en el resto del gas, conociéndose esta región más densa como capa límite. El gas presente en la capa límite se encuentra en la fase adsorbida o fisisorbida. Durante el proceso de fisisorción también se genera una determinada cantidad de gas que queda adherida a la superficie del material, que quedó definida por el químico-físico J. W. Gibbs mediante el concepto de **exceso de adsorción de la superficie** (*Gibbs surface excess*) [7] cuyo fenómeno aparece principalmente en los materiales sólidos porosos [6].

La Figura 2 muestra el esquema del comportamiento del gas en los poros de un material, el gas se encuentra en tres regiones diferentes.

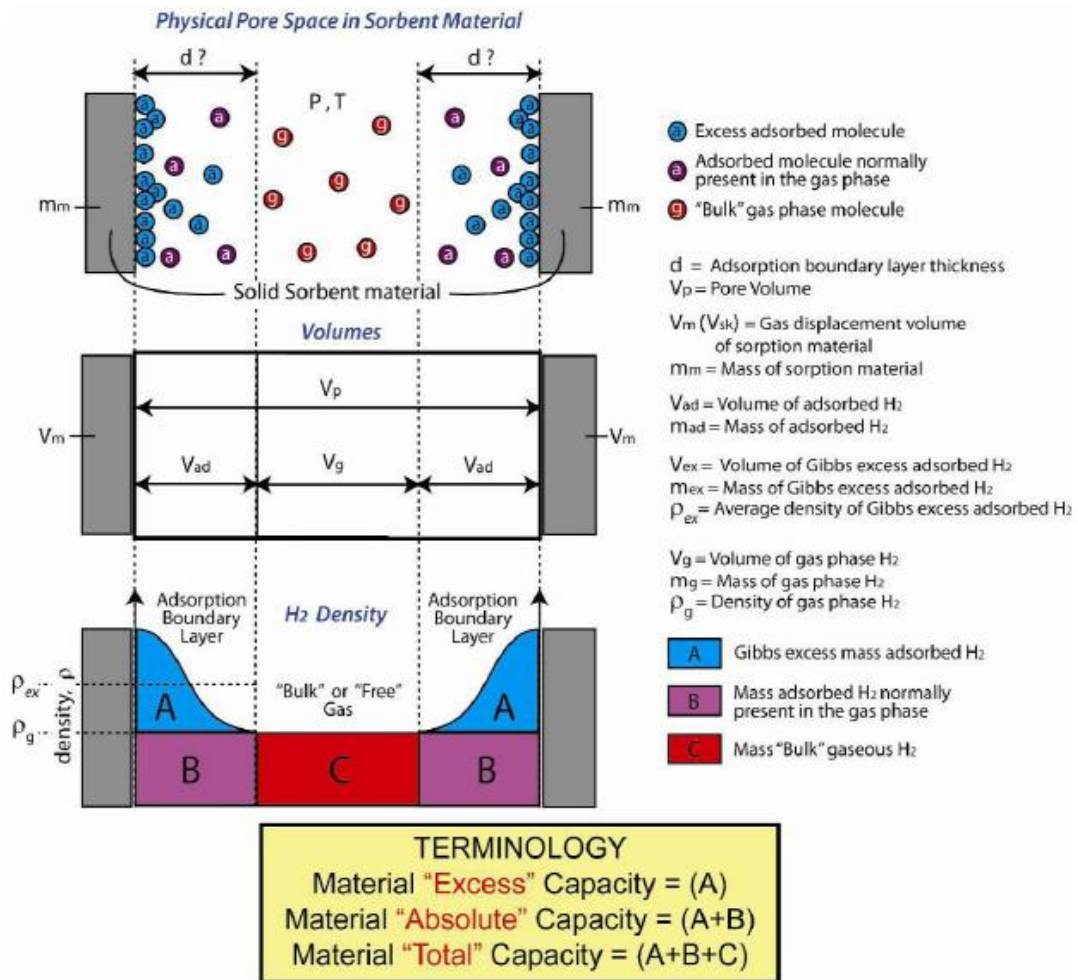


Figura 2. Regiones del gas almacenado dentro de los poros de un material [6].

La capacidad de almacenamiento total de los materiales porosos es la suma de las regiones A, B y C de la Figura 2. En estos materiales hay dos fases:

- **Fase comprimida:** Es el conjunto formado por las regiones B y C de la Figura 2. En esta fase las moléculas de gas libres se almacenan únicamente por el efecto de la presión.
- **Fase fisiorbida:** Es el conjunto formado por las regiones A y B de la Figura 2. En esta fase las moléculas del gas se ven atraídas por las fuerzas de interacción

entre la superficie del material poroso. La densidad de esta fase es superior a la de la fase comprimida.

La región A, expuesta en color azul en la Figura 2, representa **el exceso de moléculas almacenadas** en el material, respecto de la fase comprimida en esa misma región del espacio, debido a la interacción de las moléculas con la superficie del material. Las moléculas de esta región están almacenadas mediante fisisorción.

2.2. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno y metano

Existen dos modos de medir la cantidad de sustancia almacenada dentro de un material que son los siguientes:

- **Capacidad gravimétrica (c. g.).** Esta magnitud responde al cociente entre la masa del gas adsorbido frente a la masa total (la masa del gas más la del material). La unidad es % en masa.

$$c. g. = \frac{100 * \text{masa del gas (kg)}}{\text{masa del gas} + \text{masa del adsorbato (kg)}} \quad (1).$$

Esta definición proviene del cociente energía útil por unidad de masa del sistema, cuya unidad es kWh/kg.

- **Capacidad volumétrica (c. v.).** Esta magnitud corresponde a la densidad del gas adsorbido en el sistema, por lo tanto, es la masa del gas entre el volumen total del sistema. La unidad es kg de gas/L.

$$c. v. = \frac{\text{masa del gas (kg)}}{\text{volumen total del sistema (L)}} \quad (2).$$

De forma similar a la capacidad gravimétrica, esta definición proviene del cociente energía útil por unidad de volumen, cuya unidad sería kWh/L.

2.3. Uso del hidrógeno y del metano como combustibles

Como ha sido comentado anteriormente, los gases se almacenan en el interior de un tanque relleno de un material adsorbente (fisisorción). A continuación, se describe la utilización de estos gases (hidrógeno y metano) como combustibles para un medio de transporte rodado, en concreto, como combustible de un coche.

- **Hidrógeno como combustible. Pila de Hidrógeno.** La forma de utilizar el hidrógeno como combustible es mediante lo que se denomina “pila de combustible”. Los conceptos detrás de esta tecnología fueron establecidos en 1839 por el científico británico Williams Grove [8], aunque no fueron llevados a la práctica hasta la década de los sesenta en vehículos de investigación espacial.

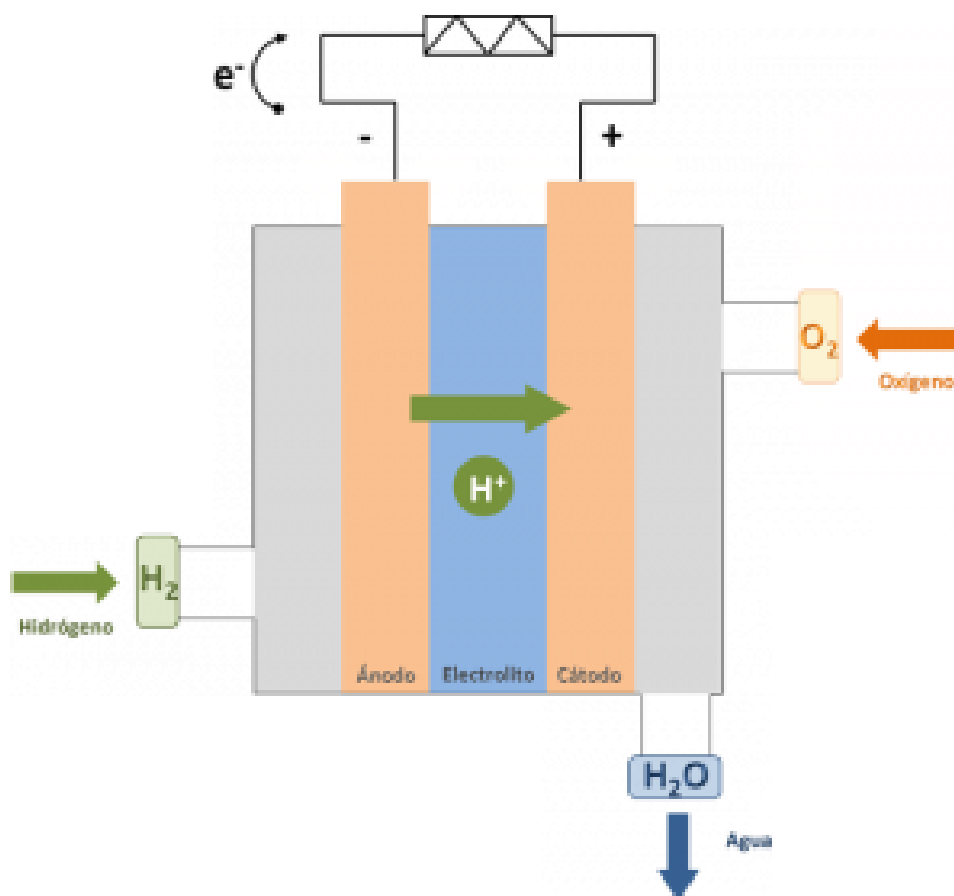
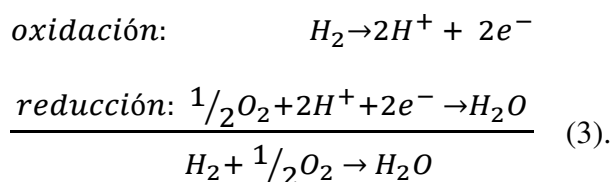


Figura 3. Esquema de funcionamiento de una pila de hidrógeno [9].

El hidrógeno transforma su energía química en energía eléctrica a través del proceso contrario a la electrólisis; por tanto, los únicos subproductos de esta reacción son el agua y calor, y no se produce ninguna sustancia contaminante. Debido a que este proceso no genera la tensión suficiente por sí solo para ser utilizado como batería de un vehículo, se deben colocar en serie las células en las cuales tiene lugar la reacción para crear una pila viable. Llamamos pila de

combustible al conjunto de todos los elementos integrados (series de células) y célula a la unidad fundamental. La **célula de hidrógeno** [9] se compone de tres zonas: el ánodo, el cátodo y la membrana electrolítica.



La molécula de hidrógeno llega al **ánodo** donde tiene lugar la oxidación de la reacción y la molécula se descompone en dos iones H^+ y dos electrones. La **membrana separadora** del material permite pasar a los iones H^+ , pero por ser electrolítica, no deja pasar los electrones. En el **cátodo** ocurre la reacción de reducción entre las moléculas de oxígeno y los iones de hidrógeno. Estas dos reacciones crean una diferencia de potencial en torno a 0.7 V. Por lo tanto, se puede observar que es necesario la concatenación de varias de estas células para obtener una tensión suficiente para alcanzar las necesidades de un coche eléctrico, que trabajan normalmente en valores comprendidos entre 360 y 400 voltios.

- **Metano como combustible. Tanque de gas.** En el caso del metano, la forma de utilización de este gas como combustible no difiere de la forma de uso de la gasolina o el gasoil, dado que los vehículos de gas natural comprimido y adsorbido también usan motores de combustión interna. El funcionamiento de los motores de combustión interna aprovecha la energía química del metano para convertirla en energía mecánica, generando como subproducto de esta reacción gases contaminantes como el CO_2 y supone además unas enormes pérdidas de energía en forma de calor y ruido. El metano como combustible para un motor convencional sigue teniendo la ventaja de que es más económico y menos contaminante que sus homólogos (gasoil o gasolina).

- **Coche eléctrico vs coche de combustión interna.** Partiendo de que el hidrógeno se utiliza como combustible de coches eléctricos y el metano como combustible de coches de combustión interna, a continuación, se describen las diferencias entre ambos.
- **Producción y coste:** Los coches de combustión interna son actualmente los más comunes y por lo tanto son los más baratos de fabricar, mientras que los coches eléctricos son más exclusivos y caro. Hoy en día se está abaratando el precio de los coches eléctricos mientras aumenta su producción.
 - **Potencia:** Otro factor donde los coches convencionales son superiores a los eléctricos es su potencia. Esto se debe a que los coches eléctricos tienen una potencia relativamente baja si se compara con los convencionales.
 - **Contaminación, eficiencia y ruido:** El coche eléctrico es menos ruidoso, menos contaminante y más eficiente que el coche no eléctrico y esto se debe directamente a las bases del funcionamiento de cada uno. En el coche de combustión interna, como su propio nombre indica, la energía mecánica se obtiene a través de la combustión del combustible, que implica una generación de una cantidad de ruido y de calor residual enormes, acompañadas de subproductos contaminantes. Mientras que las reacciones electroquímicas que generan energía eléctrica para generar la transformación en energía mecánica son silenciosas, con un calor residual bajo y como subproducto del sistema únicamente vapor de agua.
 - **Rendimiento:** En cuanto al rendimiento, en un coche eléctrico suele ser aproximadamente el 60 %, mientras que en un motor convencional el rendimiento es cercano al 38 %. El rendimiento es uno de los mayores atractivos del motor eléctrico, ya que es muy superior [9].

En la Tabla 1 se muestra el resumen de las características anteriormente expuestas de los motores según el tipo de combustible.

| | Combustible | |
|----------------------|----------------|---------------|
| | Metano | Hidrógeno |
| Producción | + Comunes | Exclusivos |
| Coste | + Económicos | Caros |
| Potencia | + Potencia | -Potencia |
| Contaminación | + Contaminante | -Contaminante |
| Eficiencia | - Eficiente | + Eficiente |
| Ruido | + Ruidoso | -Ruidoso |
| Rendimiento | 38 % | 60 % |

Tabla 1. Resumen de las características de motores según el tipo de combustible (hidrógeno o metano).

Una vez comparados los diferentes motores, el motivo fundamental de realizar un estudio sobre la adsorción de hidrógeno y metano en materiales nanoporosos es aumentar su autonomía, puesto que por el momento es el principal inconveniente de utilizar metano o hidrógeno como combustible.

El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, *Department Of Energy*) ha propuesto una serie de objetivos relacionados con las capacidades de almacenamiento de hidrógeno [10] y de metano [11] en los materiales a temperatura ambiente y presiones moderadas (6-25 MPa), recogidos en la Tabla 2.

| Objetivos del DOE | Hidrógeno | | | Metano |
|--|-----------|------|-------|----------|
| | Año | | | Presión |
| | 2020 | 2025 | Final | 6-25 MPa |
| Capacidad gravimétrica efectiva (% en peso) | 4.5 | 5.5 | 6.5 | 33.3 |
| Capacidad volumétrica efectiva (kg/L) | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.250 |

Tabla 2. Objetivos del DOE para el almacenamiento de hidrógeno [10] y metano [11].

Por otro lado, asociaciones como Gasnam [12, 13] están apostando por un aumento de las infraestructuras de surtidores en las que pueden repostar este tipo de vehículos, lo cual aumenta la viabilidad de utilización de estos.

3. Los materiales sólidos nanoporosos: los MOFs

3.1. MOFs (Metal-Organic Frameworks)

Los MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), descubiertos en la década de los 90, son polímeros de coordinación microscópicos que se componen de un centro metálico y ligaduras orgánicas, que a su vez poseen una estructura porosa cuyos poros miden menos de 20 Å. Desde su descubrimiento los MOFs han suscitado gran interés por sus cualidades. Sus estructuras microporosas pueden alcanzar superficies específicas estimadas de más de 7000 m²/g y un volumen específico de poro superior a 4 cm³/g.

Como muestra la Figura 4, los MOFs están compuestos por la coordinación de las unidades moleculares secundarias (UMS) que son figuras geométricas simples que representan los clústeres inorgánicos y por las ligaduras orgánicas que generan la estructura cristalina.

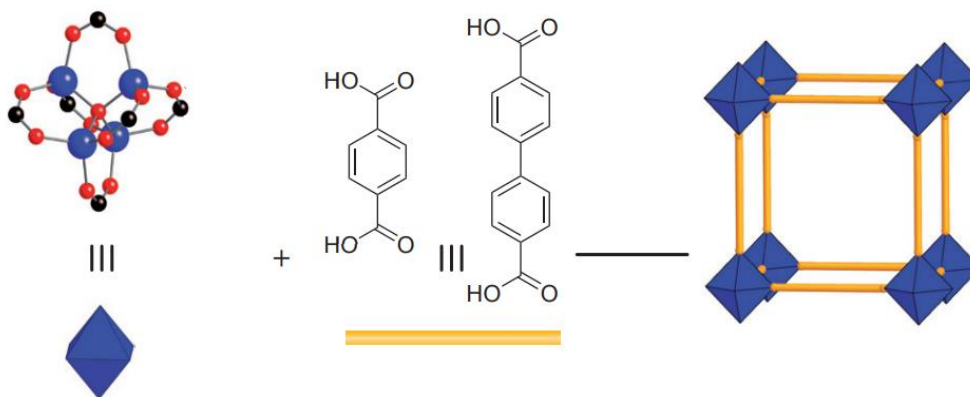


Figura 4. La estructura de un MOF (derecha) se compone por la unión de un UMS (izquierda) y de ligandos orgánicos (centro) [14].

Los UMS, es decir, los óxidos de metal son los encargados de interactuar con las partículas que deseamos que sean adsorbidas; es decir, son los enganches, donde se adsorbe la molécula que queremos almacenar. Las ligaduras orgánicas son aquellas que dotan de su estructura porosa característica a los MOFs mientras mantienen la estructura,

es decir, mantienen a los óxidos de metal enlazados, formando la estructura porosa. Gracias a este tipo de estructura se puede generar infinitud de MOFs con diferente geometría y conectividad, variando los centros metálicos y los grupos funcionales de los ligandos. La variación del tamaño de las moléculas orgánicas no influye en las características de las UMS, lo que da lugar al concepto de expansión isorecticular, donde la simple variación en la longitud del ligando produce estructuras con las mismas características geométricas, pero con diferencias en el tamaño de los poros y, por tanto, en la superficie específica y en las propiedades de adsorción.

A continuación, se procede a enumerar las propiedades de los MOFs:

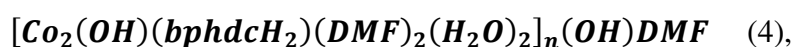
- **Versatilidad estructural y de composición:** Debido a la posibilidad de sustitución tanto de las UMS como de los ligandos orgánicos, es factible la creación de gran diversidad de MOFs. Hasta mediados de 2020 se habían sintetizado unos 90000 y se habían predicho 500000 MOFs diferentes, todos ellos con cualidades específicas [15].
- **Tamaño de poros:** Mediante diferentes ligandos orgánicos se puede variar el tamaño del poro. Los poros de gran tamaño son necesarios cuando se quieren captar partículas de grandes dimensiones, mientras que se requieren poros de menor tamaño para maximizar el efecto de encapsulamiento. Para la captación de partículas de hidrógeno o metano son necesarios poros entre 7 y 10 Å.
- **Densidad específica elevada:** La densidad específica de una estructura cristalina es el coeficiente entre el volumen y la masa de la celda. Al ser los MOFs una estructura con alta densidad específica, se facilita la interrelación entre las moléculas que se adsorben y los centros metálicos (UMS) del MOF.
- **Superficie específica elevada:** La superficie específica del MOF es el cociente entre la superficie y la masa. Al ser una estructura porosa, cuanto mayor sea el número o tamaño de poros presente, mayor será el valor de superficie específica.
- **Flexibilidad estructural:** Algunos MOFs pueden aumentar o disminuir su tamaño en función de si presentan o no partículas atrapadas en su interior.

- **Interpenetración de las estructuras:** Algunos MOFs poco densos presentan dos o más estructuras físicamente entrelazadas, sin enlaces químicos entre las mismas. Esta interpenetración de estructuras se origina por el crecimiento de redes entremezcladas. Los MOFs que presentan estas características maximizan la superficie expuesta.

Debido a las características antes descritas y a la facilidad y limpieza de su creación frente a la de otros materiales también utilizados para la captación de partículas, los MOFs son materiales con gran utilidad e interés en múltiples campos como la medicina o la ingeniería. El principal organismo encargado de la recopilación y caracterización de estos materiales (MOFS) es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*). Este organismo define los materiales nanoporosos según su capacidad de adsorción y cataloga los materiales según la capacidad de adsorción, de los mismos, es decir, la capacidad que tienen los materiales de adsorción hasta su saturación.

3.2. 1-DMF

El 1-DMF es el sujeto de estudio en este proyecto como material poroso para almacenar hidrógeno o metano. El 1-DMF es un MOF de reciente descubrimiento [16], con fecha del 27 de abril del 2021, que presenta unas cualidades atractivas para la captación de metano o hidrógeno. La fórmula química del 1-DMF es la siguiente:



siendo:

- DMF = dimetilformamida
- *bphdcH₂* = ácido benzofenona-4,4-dicarboxílico

Como se puede comprobar en la Figura 5 el **1-DMF** es un MOF bidimensional que se compone de dos capas intercaladas con una red **4-c** uninodal según la topología **sql**. En las Figuras 6 y 7, se muestran dos perspectivas de la celda unidad del MOF, 1-DMF, obtenida de la referencia [16].

SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS
DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y METANO
EN 1-DMF, UN NUEVO MOF

TRABAJO FIN DE GRADO

Este MOF se caracteriza por tener una estructura ortorrómbica tridimensional. Su celda posee un volumen de 9471.818 \AA^3 , cuyo espacio apto para la adsorción es 6374.616 \AA^3 , el 67.3 % del total. Esta característica, junto a la baja densidad del 1-DMF (0.283649 g/cm^3), nos anticipa una alta capacidad gravimétrica. El volumen específico máximo, calculado como el cociente del volumen apto para la adsorción entre la masa del material adsorbente, es de $2.37 \text{ cm}^3/\text{g}$.

El proceso para la obtención del 1-DMF consiste en la adhesión del ácido (0.015 g de $bphdcH_2$, 0.06 mol) con el compuesto $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (0.025 g , 0.092 mol) en un entorno 10/8 DMF/etanol, bajo excitación magnética durante cinco minutos a temperatura normal (27°C), tras esto se somete a una temperatura de 373.15 K en el horno durante 24 horas [16]. Tras este proceso, el 1-DMF presenta una estructura de grupo espacial ortorrómbico C_{mcm} , como ya se ha descrito.

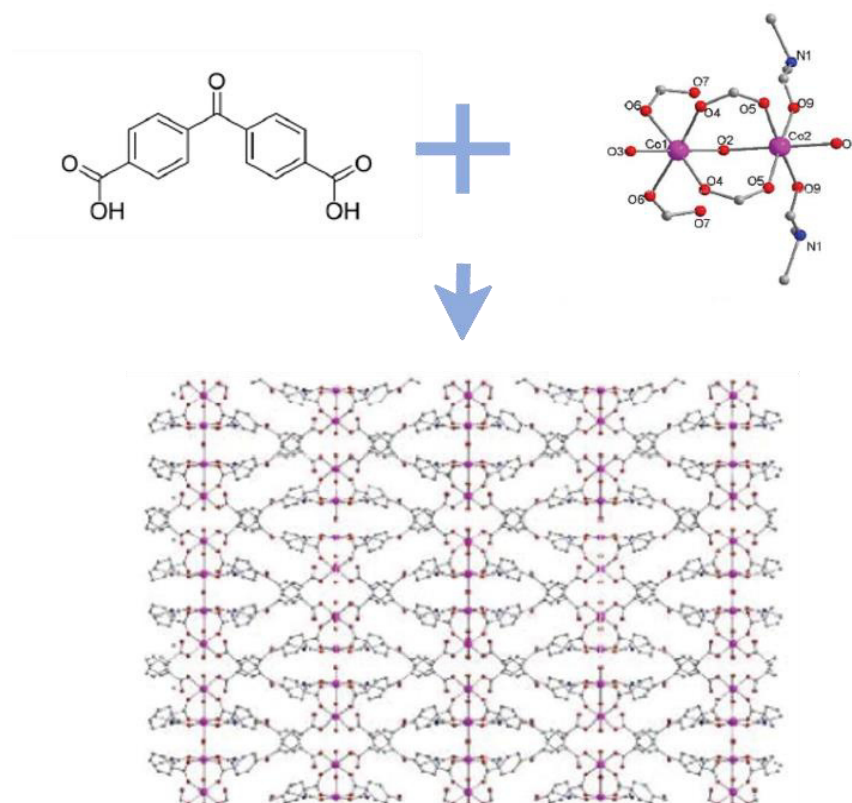


Figura 5. Red bidimensional 1-DMF (abajo) compuesta por la unión de DMF (arriba a la izquierda) y su UMS (arriba a la derecha) [16].

PAYO GARCÍA, JUAN
GRADO EN FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

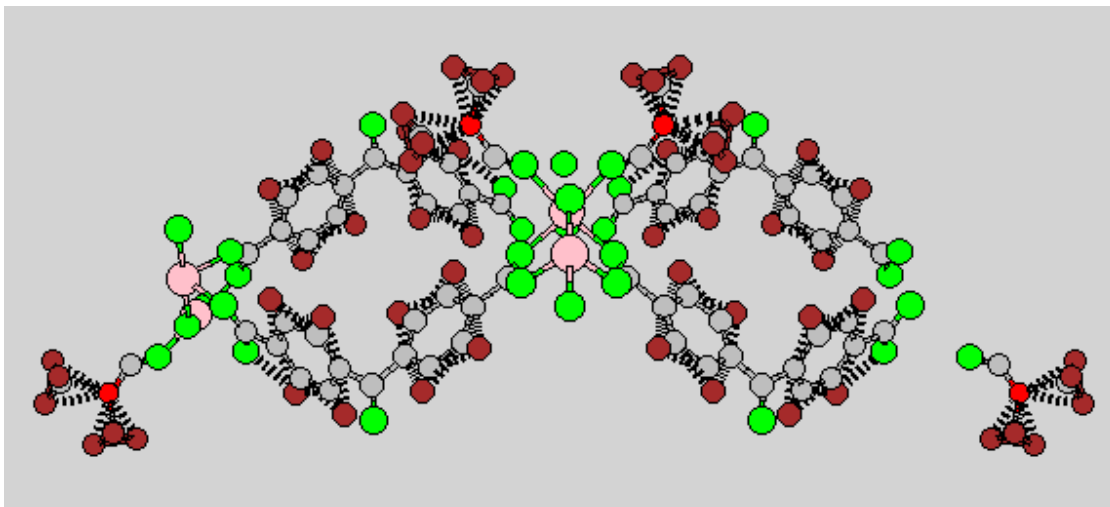


Figura 6. Representación de la celda unidad del MOF 1-DMF en la dirección (0,0,1). Colores: Gris-Carbono; Marrón-Hidrógeno; Rojo-Nitrógeno; Rosa-Cobalto; Verde-Oxígeno.

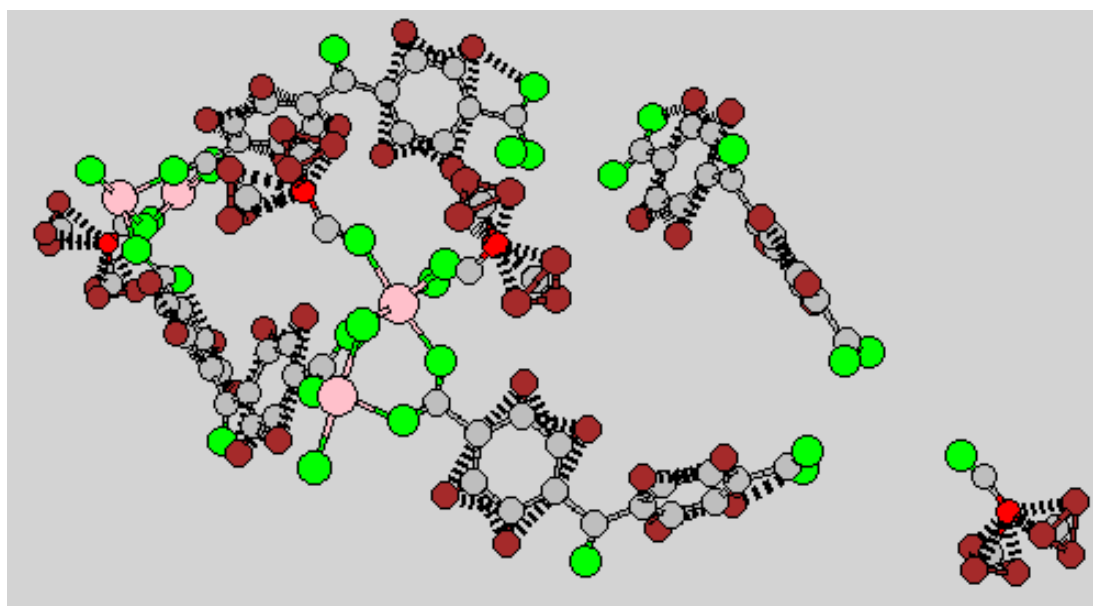


Figura 7. Representación de la celda unidad del MOF 1-DMF con un giro de -30° en el eje X y 30° en el eje Y. Colores: Gris-Carbono; Marrón-Hidrógeno; Rojo-Nitrógeno; Rosa-Cobalto; Verde-Oxígeno.

4. El método de Monte Carlo-Metrópolis: Simulaciones GCMC

4.1. El método de Monte Carlo, el método de Monte Carlo-Metrópolis y las simulaciones GCMC

➤ Método de Monte Carlo

Este método fue propuesto por Von Neumann y Ulam en 1946 para el estudio de la difusión de neutrones. Se llama método de Monte Carlo a una serie de métodos estadísticos basados en la repetición de muestras aleatorias. Este método se utiliza cuando es imposible o muy difícil realizar el cálculo de resultados mediante un algoritmo determinista, es decir, cuando sabiendo su estado inicial se desconoce el posible estado final.

El método de Monte Carlo [17] se basa en un algoritmo probabilístico por el cual, al ser asignado un rango de posibles resultados, mediante un número generado de forma pseudoaleatoria se obtiene como resultado el cálculo de la situación final. Dicho número pseudoaleatorio se genera dentro de ese rango determinado y se obtiene a partir de una semilla. Por lo tanto, sirve para poder llevar a cabo cálculos deterministas y así poder conocer posibles estados finales del sistema a estudiar. Al tratarse de un método probabilístico el error (R) de este viene dado por la inversa de su raíz cuadrada del número de iteraciones (n). Por lo tanto, para asegurar su fiabilidad se debe utilizar un gran número de iteraciones en el proceso:

$$1/\sqrt{n} \approx R \quad (5).$$

El método de Monte Carlo tiene como principal objetivo ser utilizado cuando hay un número elevado de grados de libertad en un sistema complejo, si existe incertidumbre en los parámetros de entrada (*inputs*) o si no se tiene conocimiento exacto del modelo del sistema.

El método se lleva a cabo siguiendo el siguiente esquema:

- a) Crear un modelo matemático del sistema
- b) Identificar las variables que determinan la evolución global del sistema
- c) Definir los intervalos de posibles valores que pueden tomar dichas variables
- d) Generar dato aleatorio y aplicar en el modelo
- e) Llevar a cabo los cálculos deterministas del modelo
- f) Comprobar que los datos utilizados son viables dentro del modelo en el que nos encontramos
- g) Repetir el proceso un número determinado de veces (n) lo suficientemente grande para disminuir la incertidumbre del método hasta un valor admisible.

➤ **Algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis**

El algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis [18] es un método de muestreo que engloba un conjunto de operaciones que se utilizan con el fin de generar nuevas configuraciones del sistema variando el número de muestras y la posición de estas. La viabilidad de la nueva configuración se comprueba teniendo en cuenta únicamente la configuración inmediatamente anterior (i-1). A este tipo cadenas de configuraciones se les llama cadenas de Markov.

➤ **Simulaciones GCMC**

Las simulaciones GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) son un caso particular del método de Monte Carlo-Metrópolis. En el conjunto gran canónico el número de partículas puede o no variar, pero el volumen, la temperatura y el potencial químico se mantienen constantes [19]. El algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis aplicado al conjunto gran canónico se pueden encontrar en distintas publicaciones [20]. En la siguiente sección explicaremos el algoritmo GCMC.

4.2. Algoritmo GCMC

En este proyecto se han llevado a cabo simulaciones GCMC para estudiar el almacenamiento de metano o hidrógeno, en estado gaseoso, en el MOF, 1-DMF. El algoritmo utilizado consiste en la generación de números pseudoaleatorios, los cuales

poseen valores comprendidos entre 0 y 1. Este proceso se repite un elevado número de veces (1 y 10 millones de veces) para minimizar el error debido a la aleatoriedad del método.

Durante todos los procesos realizados en esta simulación se utilizan funciones de probabilidad correspondientes a la física estadística, en las cuales aparece la energía de cada partícula, la cual corresponde a la energía calculada a través del potencial de Lennard-Jones. Este potencial se explica en una de las siguientes secciones de la memoria.

Previo a los cálculos tomamos un número máximo de partículas de gas, que al ser sobrepasado interrumpiría la simulación. Este número se utiliza como seguro por si hay algún error a la hora de realizar las iteraciones y tiene la siguiente expresión:

$$N_{max} = 2 \frac{PV}{kT} \quad (6),$$

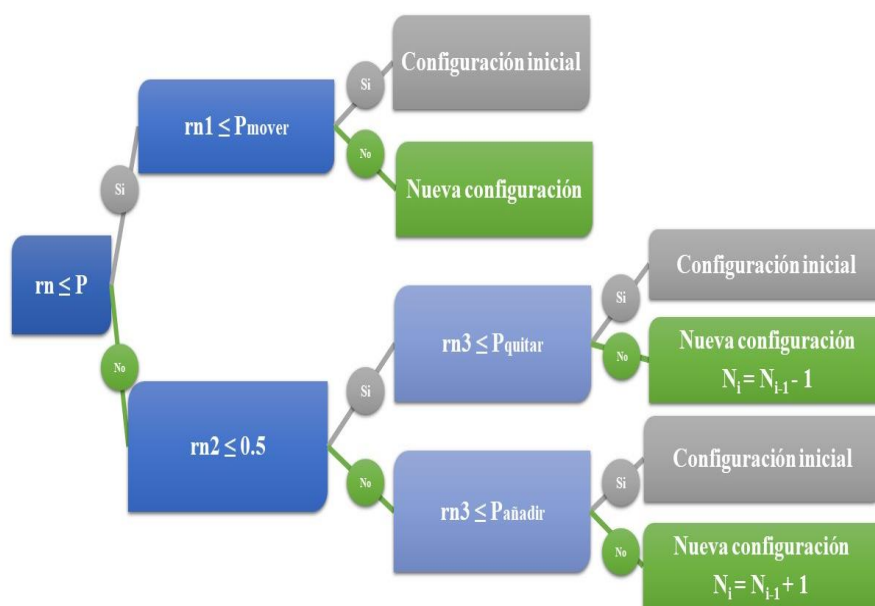


Figura 8. Esquema del algoritmo GCMC del proyecto.

donde P, V, T y k son la presión, el volumen, la temperatura y la constante de Boltzmann, respectivamente. A continuación, se procede a describir las fases del algoritmo GCMC:

➤ **Generar número aleatorio y comprobar con la probabilidad de mover partícula**

Como se puede observar en el esquema, el primer paso del algoritmo es generar un número aleatorio, que llamamos rn , el cual se compara con la probabilidad de mover una partícula (P), que es uno de los parámetros de la simulación. De esta comparación obtenemos dos posibles resultados:

- Si $rn \leq P$ se pasará a comprobar la viabilidad del movimiento de la partícula.
- Si $rn > P$ no ocurre movimiento de las partículas de la configuración y por lo tanto se realizará la comprobación de si se añade o se quita una partícula del sistema.

➤ **Generar un nuevo número aleatorio ($rn1$) y comprobar si se mueven partículas**

Se estima la viabilidad de un cambio de posición mediante la probabilidad de que el sistema cambie de estado (P_{mover}). Esto se calcula con el cociente de las funciones de partición (Z) de cada posible estado:

$$Z = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (7)$$

$$P_{mover} = \frac{Z_0}{Z_1} = e^{\frac{\Delta V}{kT}} \quad (8),$$

donde ΔV es la diferencia entre el valor del potencial en el nuevo estado y el valor del potencial en el estado anterior.

El valor del potencial en el nuevo estado (V_{nuevo}) dependerá del cambio de posición de las partículas. El número de partículas que se mueve, m , se escoge de manera aleatoria dentro del rango de partículas $[1, N(i)]$. La posición de cada partícula j que se pretenda mover será variada según la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} x_{nueva}(j) &= x(j) + r * d * \sin(t\pi) \cos(p\pi) \\ y_{nueva}(j) &= y(j) + r * d * \sin(t\pi) \cos(p\pi) \\ z_{nueva}(j) &= z(j) + r * d * \sin(t\pi) \cos(p\pi) \end{aligned} \quad (9),$$

donde r , t y p son números aleatorios en el rango de $[0, 1]$ y d es la distancia máxima de desplazamiento de la partícula, siendo este un parámetro de la simulación. El resto de las partículas mantendrán sus coordenadas (x, y, z) inalteradas.

Una vez obtenida la probabilidad de que el sistema se altere, comprobamos el signo de ΔV : Si $\Delta V < 0$ la nueva configuración es aceptada y por tanto $V(i) = V_{\text{nuevo}}$. De lo contrario, se genera un nuevo número aleatorio, el cual llamaremos $rn1$, y este se compara con la probabilidad recién obtenida.

- Si $rn1 \leq P_{\text{mover}}$ el cambio es aceptado y se mueve la partícula generando la nueva configuración.
 - Si $rn1 > P_{\text{mover}}$ no es aceptado el cambio y el sistema se mantiene sin alteración manteniendo la antigua configuración.
- **Generar un nuevo número aleatorio ($rn2$) y comprobar las probabilidades de añadir o quitar una partícula**

En el caso de que $rn > P$, se comprueba si se quita o se añade una partícula en el sistema. Para ello se genera un número aleatorio, llamado $rn2$.

- Si $rn2 < 0.5$ se quita una partícula al sistema.
- Si $rn2 \geq 0.5$ se añade una partícula al sistema.

En ambos casos, se varía el número de partículas del sistema, tratándose de un conjunto estadístico gran canónico.

- **Generar un nuevo número aleatorio ($nr3$) y comprobar si se añade o quita la partícula**

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, nos encontramos en un conjunto estadístico gran canónico [19], cuya **función de partición (Z)** tiene la siguiente expresión:

$$Z = e^{\frac{-(V-\mu N)}{kT}} \quad (10),$$

donde μ es el potencial químico y N el número de partículas de ese estado. De la misma manera que hemos calculado la probabilidad de que una partícula del sistema se mueva,

la probabilidad de que el sistema acepte o rechace la partícula se calcula mediante el cociente de las funciones de partición. Las nuevas energías serán

$$V_{nueva} = E(N_{(i-1)} + 1) \quad (11),$$

para el caso de añadir una partícula y

$$V_{nueva} = E(N_{(i-1)} - 1) \quad (12),$$

para el caso de quitar una partícula ya existente. Para escoger qué partícula eliminar en este caso, se genera un número aleatorio entre 1 y $N_{(i-1)}$. La partícula con dicha etiqueta será la que se intentará eliminar.

Por tanto, las **expresiones de la probabilidad de añadir o quitar una partícula al sistema** quedan de la siguiente manera:

$$P_{añadir} = \frac{V}{\Lambda^3(N_{(i-1)}+1)} e^{-\beta(-\mu+E(N_{(i-1)}+1)-EN_{(i-1)})} \quad (13)$$

$$P_{quitar} = (N_{(i-1)} - 1) \frac{\Lambda^3}{V} e^{-\beta(\mu+E(N_{(i-1)}+1)-EN_{(i-1)})} \quad (14),$$

donde $\beta = 1/kT$, m es la masa de la partícula y Λ es la **longitud de onda térmica de De Broglie**:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi kTm}} \quad (15).$$

En la ecuación (15), h es la constante de Planck. Tras calcular la probabilidad de añadir o de quitar ($P_{añadir}$, P_{quitar}) una partícula se lleva a cabo un tratamiento análogo al de mover la partícula. Se genera un número aleatorio, que llamaremos $rn3$, y se compara con estas probabilidades.

- Si $rn3 \leq P_{añadir}$ o P_{quitar} entonces se acepta el cambio, se altera el número de partículas y por tanto varía la energía del sistema.
- Si $rn3 > P_{añadir}$ o P_{quitar} el cambio es rechazado y se mantiene la misma configuración.

En el momento que la nueva configuración sea aceptada o rechazada el proceso se finaliza. Tras esto se inicia una nueva iteración o proceso hasta alcanzar un número máximo de iteraciones (i_{\max}), que es un parámetro definido previamente de la simulación.

4.3. Parámetros de las simulaciones GCMC

La parte práctica de trabajo consiste en la aplicación del método de Monte Carlo-Metrópolis a las simulaciones de almacenamiento de gases, hidrógeno o metano, en el MOF 1-DMF. Como paso inicial, es necesario estudiar la posición de los átomos constituyentes del MOF, los cuales van a ser constantes durante el proceso.

Para llevar a cabo la simulación GCMC es necesario establecer unos parámetros de la simulación, así como determinar las moléculas de estudio. En nuestro caso, primero debemos definir la probabilidad de movimiento de una partícula, la probabilidad de generación de una nueva partícula o la eliminación de una ya existente en el sistema tanto de moléculas de **hidrógeno** como de **metano**, siendo estudiados estos compuestos como posibles sustitutos de los combustibles fósiles. Para llevar a cabo la simulación GCMC se ha fijado la **probabilidad de movimiento** de una partícula en un **20 %**, la **probabilidad de generación de una nueva partícula** en un **40 %** y la **probabilidad de eliminación de una partícula ya existente en el sistema** en un **40 %**. Otro factor determinante dentro de este tipo de simulación es el **número de iteraciones** para establecer si existen diferencias significativas entre un número de iteraciones y uno 10 veces mayor. En este trabajo se han realizado simulaciones GCMC con **1 millón y 10 millones de iteraciones**, para estudiar el almacenamiento de metano o hidrógeno en estado gaseoso en el MOF 1-DMF, a diferentes presiones comprendidas entre **0.1 y 25 MPa** y a temperatura ambiente, 298.15 K. El número de iteraciones antes de alcanzar el equilibrio y comenzar el cálculo de las capacidades de almacenamiento ha sido de 0.5 y 5 millones en las simulaciones de 1 y 10 millones, respectivamente.

Como ya se ha mencionado, estas simulaciones se realizan en el conjunto gran canónico, es decir, a unos valores fijos de volumen, temperatura y potencial químico. En concreto, para este estudio la simulación se llevará a cabo con un volumen (V) igual a 198907.8

Å³, a una temperatura (T) de 298.15 K y con el potencial químico (μ) correspondiente a la presión de la simulación. Al realizarse a una temperatura de 298.15 K no se tendrán en cuenta correcciones cuánticas, debido a que los efectos cuánticos solo son importantes cuando tenemos temperaturas bajas.

Con el fin de ahorrar tiempo de computación se aplica un radio de corte hasta una distancia de 20 Å entre las partículas (átomos o moléculas), más allá del cual no se realizarán cálculos de la energía potencial, ya que su valor a mayores distancias se puede considerar inapreciable.

4.4. Energía Potencial

La energía de las moléculas viene dada por **la ecuación de la energía potencial de Lennard Jones**, la cual representa la energía de interacción de una molécula de hidrógeno o metano con un átomo del 1-DMF o con otra molécula.

$$U(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (16),$$

donde:

- $U(r)$ = Energía potencial
- R = Distancia entre partículas
- ε = profundidad del potencial
- σ = es la distancia finita en la que la energía potencial entre partículas es igual a cero

En la fórmula anterior, los parámetros incluidos entre los corchetes se identifican con un componente repulsivo del potencial en la primera parte y su contraparte atractiva en la segunda, tras el signo negativo.

Las reglas de combinación de Berthelot Good-Hope se usan para la obtención de los valores de la profundidad de la barrera (ε) y la distancia a la cual el potencial es cero (σ)

cuando se usan dos partículas diferentes (A y B). Las expresiones que definen estas reglas son las siguientes:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{A-B} &= \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \\ \sigma_{A-B} &= \sqrt{\sigma_A \sigma_B}\end{aligned} \quad (17).$$

Para realizar los cálculos energéticos del sistema, mediante simulaciones, utilizando la ecuación del potencial de Lennard Jones y las reglas de combinación de Berthelot Good-Hope, se ha optado por simplificar los cálculos de manera que los valores de $4\varepsilon\sigma^6$ y $4\varepsilon\sigma^{12}$ se han substituido por a^6 y a^{12} , respectivamente.

En la siguiente tabla podemos observar los valores de a^6 y a^{12} según la relación entre las interacciones de las moléculas de hidrógeno y metano con los átomos del 1-DMF y entre sí.

| | a^6 (rydberg Å ⁶) | a^{12} (rydberg Å ¹²) |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| H-H ₂ | 0.244276 | 147.587118 |
| C-H ₂ | 0.814248 | 858.026559 |
| N-H ₂ | 0.848287 | 805.927335 |
| O-H ₂ | 0.741654 | 542.193144 |
| Co-H ₂ | 1.466261 | 599.465601 |
| H ₂ -H ₂ | 0.579023 | 397.405909 |
| H-CH ₄ | 1.019878 | 1220.596916 |
| C-CH ₄ | 4.142515 | 8449.429027 |
| N-CH ₄ | 3.541679 | 6665.300002 |
| O-CH ₄ | 3.096478 | 4484.126308 |
| Co-CH ₄ | 6.121784 | 4957.789494 |
| CH ₄ -CH ₄ | 10.093202 | 27182.03399 |

Tabla 3. Valores de los parámetros de simulación a^6 y a^{12} según la relación entre las interacciones de las moléculas de hidrógeno y metano con los átomos del 1-DMF y entre sí.

4.5. Ecuación de estado y potencial químico

Las moléculas de gas del sistema estudiado (hidrógeno o metano) se rigen por la **ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK)** [21], que es una variación de la ecuación de Van der Waals que es utilizada para realizar cálculos con gases reales.

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a\alpha}{v_m(v_m + b)} \quad (18)$$

$$\alpha = (1 - (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right) \quad (19)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (20)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (21),$$

donde P y T son la presión del sistema, R la constante de los gases ideales y v_m el volumen molar. Los parámetros a, b y α son funciones empíricas propias de cada gas, que dependen de la temperatura y presión crítica (T_c y P_c) y del factor acéntrico de Pitzer (ω), el cual mide la esfericidad de la molécula del gas. Los valores de los parámetros de esta ecuación para el hidrógeno y el metano se obtuvieron de las referencias [22] y [23], respectivamente.

El factor de compresibilidad Z, se define como $Z = Pv_m/RT$. Para el cálculo del potencial químico es conveniente escribir la ecuación (18) en función del factor de compresibilidad [21]:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (22),$$

donde los coeficientes A y B vienen dados por:

$$A = \frac{aP\alpha}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (23).$$

El potencial químico μ correspondiente a la presión P se escribe como:

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\Lambda^3 P \phi}{k_B T}\right) \quad (24),$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Λ es la longitud de onda térmica de Broglie, definida en la ecuación (15), y ϕ es el coeficiente de fugacidad del gas. A partir de la ecuación SRK se obtiene $\ln \phi$ como [21]:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \quad (25),$$

donde A y B son los coeficientes definidos en (23) y Z es el factor compresibilidad, el cual se obtiene resolviendo la ecuación (22).

5. Presentación y análisis de los resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de hidrógeno y metano en el 1-DMF

Las simulaciones GCMC llevadas a cabo en este proyecto han sido realizadas mediante el método de Monte Carlo-Metrópolis aplicado al almacenamiento de las moléculas de gas, metano o hidrógeno, en el interior del 1-DMF. Este MOF simulado consiste en una celda unidad de $26.2183 \times 23.5289 \times 15.3542 \text{ \AA}^3$ repetida un total de 27 veces, tres en cada dirección. Dicha celda unidad se compone de 167 átomos correspondientes al 1-DMF y de 71 moléculas iniciales del gas a absorber. Estas moléculas se irán añadiendo, quitando o moviendo, utilizando el mencionado método.

A continuación, se muestran los resultados de los cálculos obtenidos mediante las simulaciones del GCMC de la adsorción por parte del 1-DMF de las moléculas de metano e hidrógeno en estado gaseoso. Asimismo se catalogan las isothermas de adsorción para dichas moléculas teniendo en cuenta la clasificación Brunauer [24], empleada por la IUPAC para catalogar la adsorción de moléculas por diferentes materiales.

5.1. Resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de hidrógeno en el 1-DMF

En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos, tras las simulaciones tanto de 1 millón de iteraciones como de 10 millones de iteraciones, de las capacidades gravimétrica y volumétrica del hidrógeno en estado gaseoso a una temperatura de 298.15 K en función de la presión. Los resultados numéricos se recogen en las Tablas 1 y 2 del Anexo, en la sección 1. *Resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de hidrógeno en el 1-DMF.*

➤ **Capacidad Volumétrica**

La Figura 9 muestra los resultados de la capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno para el MOF, 1.DMF, a $T= 298.15$ K, en función de la presión. Comparando ambas curvas, naranja y azul, de la Figura 9, se puede ver que el sistema llega rápidamente a un estado de equilibrio en cada presión, es decir, no se genera una diferencia notable entre las simulaciones realizadas con 1 o 10 millones de iteraciones.

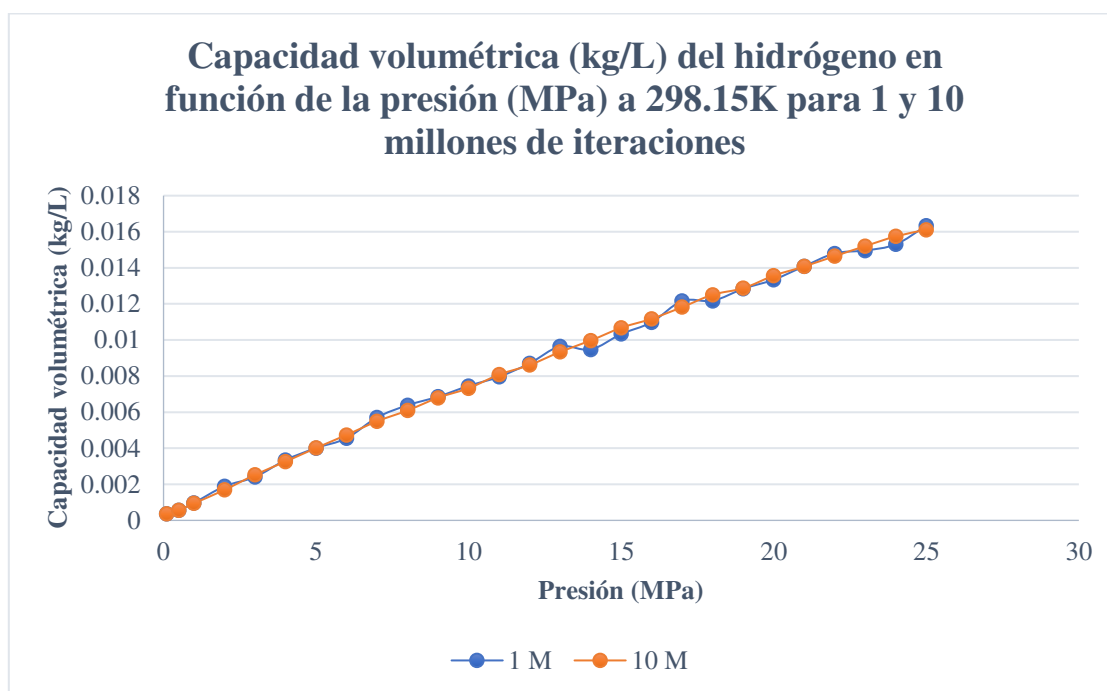


Figura 9. Capacidad volumétrica de hidrógeno en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

La capacidad volumétrica del 1-DMF alcanza un valor máximo de 0.0163 y 0.0161 kg/L a una presión de 25 MPa, respectivamente, como se observa en la Figura 9, mientras que la capacidad volumétrica efectiva (ver Figura 10) tiene un valor similar de 0.0158 kg/L para un millón de iteraciones y de 0.0155 kg/L para 10 millones de iteraciones.

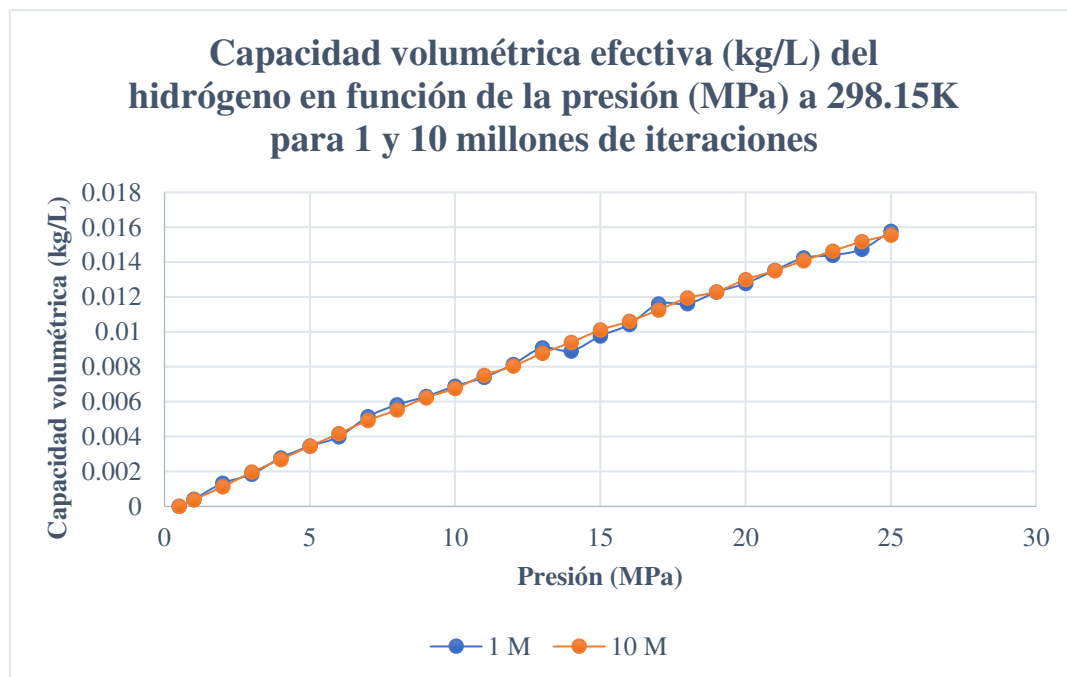


Figura 10. Capacidad volumétrica efectiva de hidrógeno en función de la presión a 298.15 K para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

➤ Capacidad Gravimétrica

La Figura 11 muestra los resultados de la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno para el MOF, 1.DMF, a $T = 298.15$ K, en función de la presión. Comparando ambas curvas, naranja y azul, de la Figura 11, se puede ver que el sistema llega rápidamente a un estado de equilibrio en cada presión, es decir, no se genera una diferencia notable entre las simulaciones realizadas con 1 o 10 millones de iteraciones. La capacidad gravimétrica en el MOF, 1-DMF, alcanza unos valores máximos de 5.17 y 5.10 % en masa, a una presión de 25 MPa, en las simulaciones a 1 y 10 millones de iteraciones respectivamente.

La capacidad gravimétrica efectiva, que se calcula mediante la diferencia de la capacidad gravimétrica a una presión P (5.17 y 5.10 % en masa a 25 MPa) menos la capacidad a una presión de 0.5 MPa (0.19 y 0.19 % en masa), se representa en la Figura 12. Su valor máximo, a $P = 25$ MPa, es 4.98 y 4.91 % en masa.

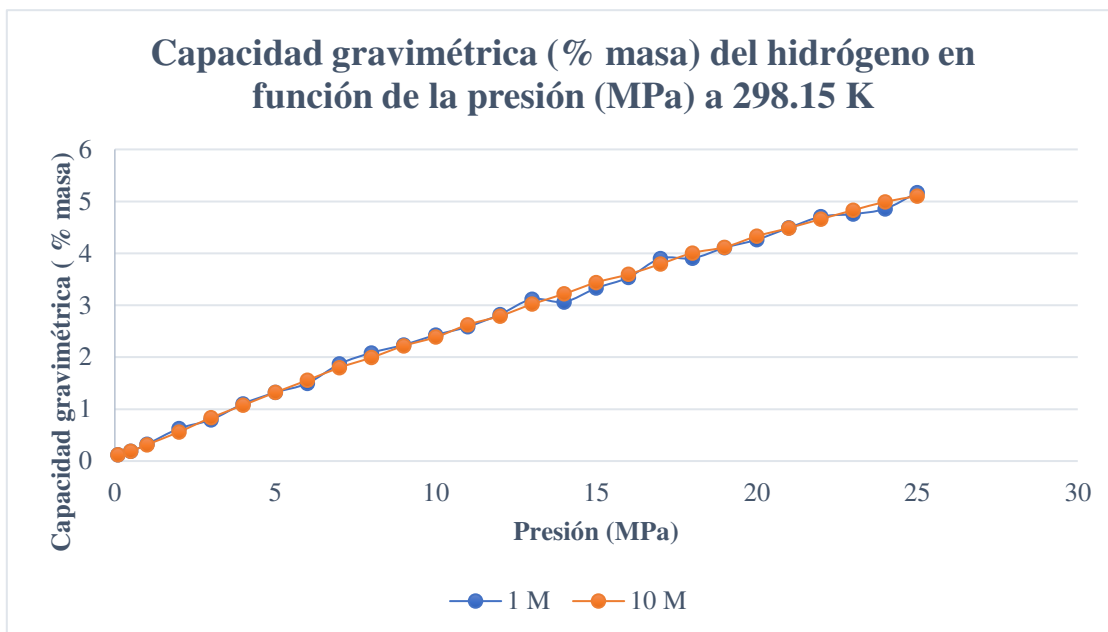


Figura 11. Capacidad gravimétrica de hidrógeno en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

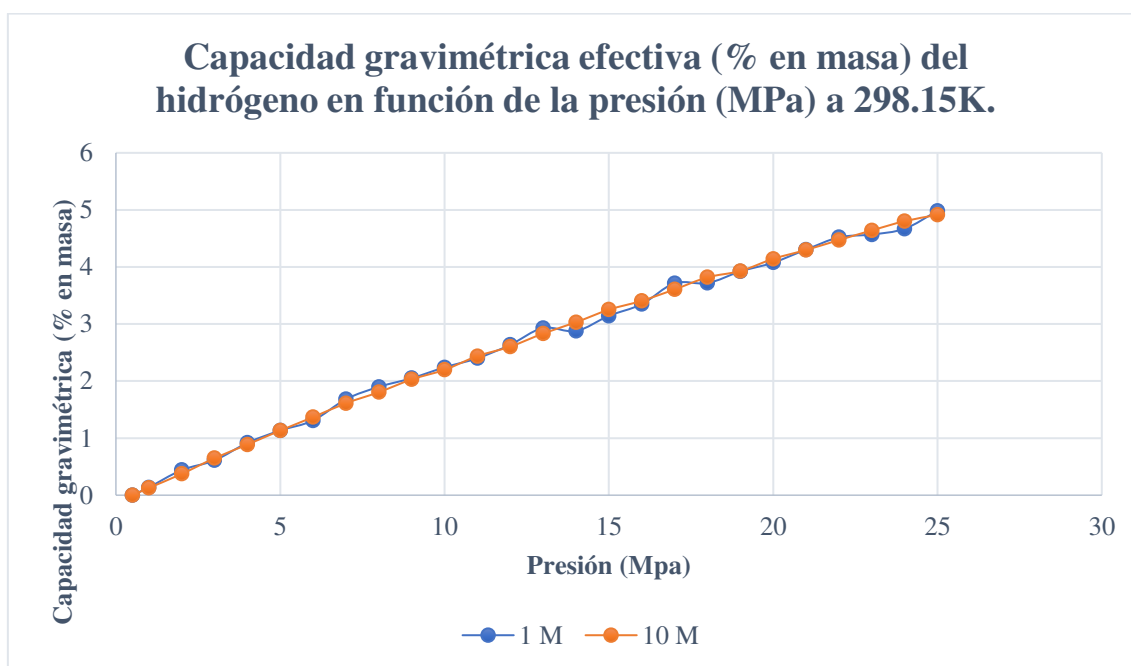


Figura 12. Capacidad gravimétrica efectiva del hidrógeno en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

Otro resultado importante es la cantidad de hidrógeno adsorbido en exceso por la superficie del material, con un valor de 1.42 % en masa a 25 MPa en el caso de 10 millones de iteraciones. Por lo tanto, podemos observar que el hidrógeno adsorbido de este modo supone el 25 % de la capacidad gravimétrica total (5.17 %).

➤ **Comparación de las isothermas de adsorción con la ecuación de Langmuir**

La captación de hidrógeno por parte del 1-DMF, como se puede ver en las Figuras 9-12, se asemeja a una isoterma de tipo I o de Langmuir [25]. Esta isoterma refleja que la adsorción de las moléculas forma superficies de una capa (monocapa) [26] sobre las paredes del material adsorbente. La ecuación de Langmuir tiene la siguiente expresión:

$$C = \frac{C_s b P}{1 + b P} \quad (26),$$

donde C y P son la capacidad de almacenamiento y la presión, respectivamente, b es un constante y C_s es la capacidad saturada de almacenamiento o la capacidad de almacenamiento cuando la presión tiende a infinito.

Se han realizado dos ajustes, tanto para la capacidad gravimétrica como para la capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno, resultando unos valores de C_s de 19.54 % en masa y 0.073 kg/L, respectivamente, alcanzando R^2 el valor de 0.999 en ambos casos (ver apartado 3. *Evaluación de las isothermas mediante la ecuación de Langmuir* del Anexo). Por tanto, la adsorción del hidrógeno se ajusta a una isoterma del tipo I según la clasificación de Brunauer [25].

La tabla 4 resume los resultados más importantes del almacenamiento de hidrógeno en el 1-DMF, obtenidos en las simulaciones.

| | Hidrógeno | |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | Capacidad volumétrica (kg/L) | Capacidad gravimétrica (% en masa) |
| P=25 MPa | 0.0161 | 5.10 |
| P=0.5 MPa | 0.0006 | 0.19 |
| Capacidad efectiva | 0.0155 | 4.91 |
| Capacidad de saturación | 0.0730 | 19.54 |
| Masa adsorbida en exceso (% en masa) | - | 1.36 |

Tabla 4. Resumen de las capacidades de almacenamiento de hidrógeno del 1-DMF a 298.15 K.

5.2. Resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de metano en el 1-DMF

En los siguientes subapartados se presentan los resultados obtenidos tras las simulaciones tanto de 1 como de 10 millones de repeticiones, según la capacidad gravimétrica y volumétrica del metano en estado gaseoso, con una temperatura constante de 298.15 K según la presión medida en MPa. Los resultados numéricos se recogen en las Tablas 3 y 4 del Anexo, en la sección 2. *Resultados de las simulaciones GCMC del almacenamiento de metano en el 1-DMF.*

➤ Capacidad Volumétrica

La Figura 13 muestra los resultados de la capacidad volumétrica de almacenamiento de metano del MOF 1-DMF, a $T = 298.15$ K, en función de la presión. Como se puede observar comparando ambas curvas de la Figura 13, el sistema, al igual que los anteriores, llega rápidamente a un estado de equilibrio y por lo tanto no se genera una diferencia notable a pesar del número de iteraciones.

Por otro lado, la capacidad volumétrica del 1-DMF para las simulaciones realizadas a 1 y 10 millones de iteraciones alcanza unos valores máximos de 0.2718 y 0.2701 kg/L, respectivamente. La capacidad volumétrica efectiva (ver Figura 14) es de 0.2581 y 0.2564 kg/L para las simulaciones de 1 y 10 millones de iteraciones, respectivamente.

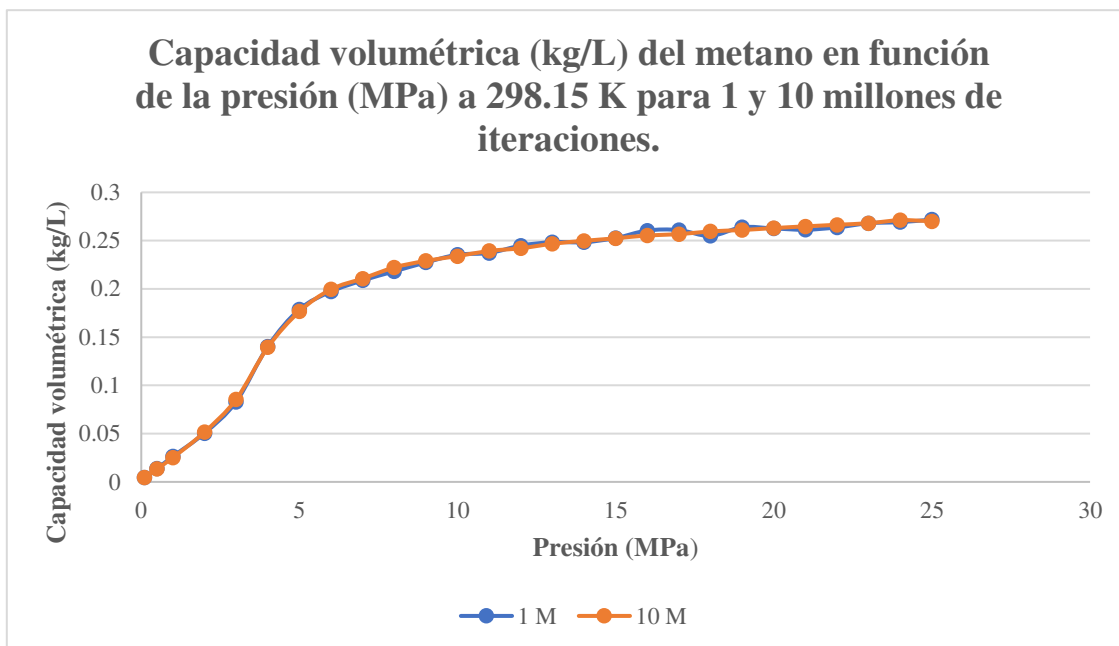


Figura 13. Capacidad volumétrica de metano en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

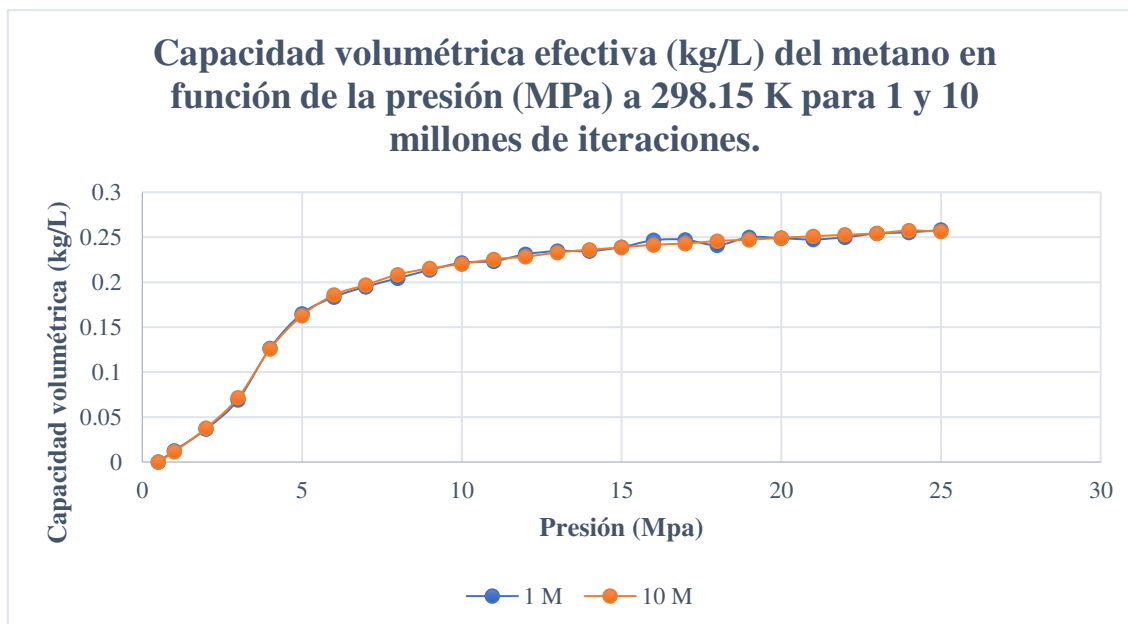


Figura 14. Capacidad volumétrica efectiva de metano en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

➤ **Capacidad Gravimétrica**

La Figura 15 muestra los resultados de la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno del 1-DMF a $T=298.15\text{ K}$, en función de la presión. Al igual que lo ocurrido en el caso del hidrógeno, como se puede apreciar debido a la similitud de ambas curvas de la Figura 15 sistema llega rápidamente a un estado de equilibrio, es decir, no se genera una diferencia notable entre las simulaciones ya sea realizando 1 o 10 millones de iteraciones antes del promediado.

La capacidad gravimétrica del 1-DMF alcanza un valor máximo para la simulación con 1 millón de iteraciones de 47.56 % en masa a una presión de 25 MPa, mientras que la capacidad gravimétrica efectiva (ver Figura 16) tiene un valor máximo de 43.21 %, dado que la capacidad a $P = 0.5\text{ MPa}$ es del 4.35 % en masa. Para el caso de 10 millones de iteraciones el valor obtenido a la presión de 25 MPa es de 47.40 % en masa. Siendo 4.34 % en masa la capacidad gravimétrica a 0.5 MPa, tenemos una capacidad gravimétrica efectiva de 43.07 % en masa.

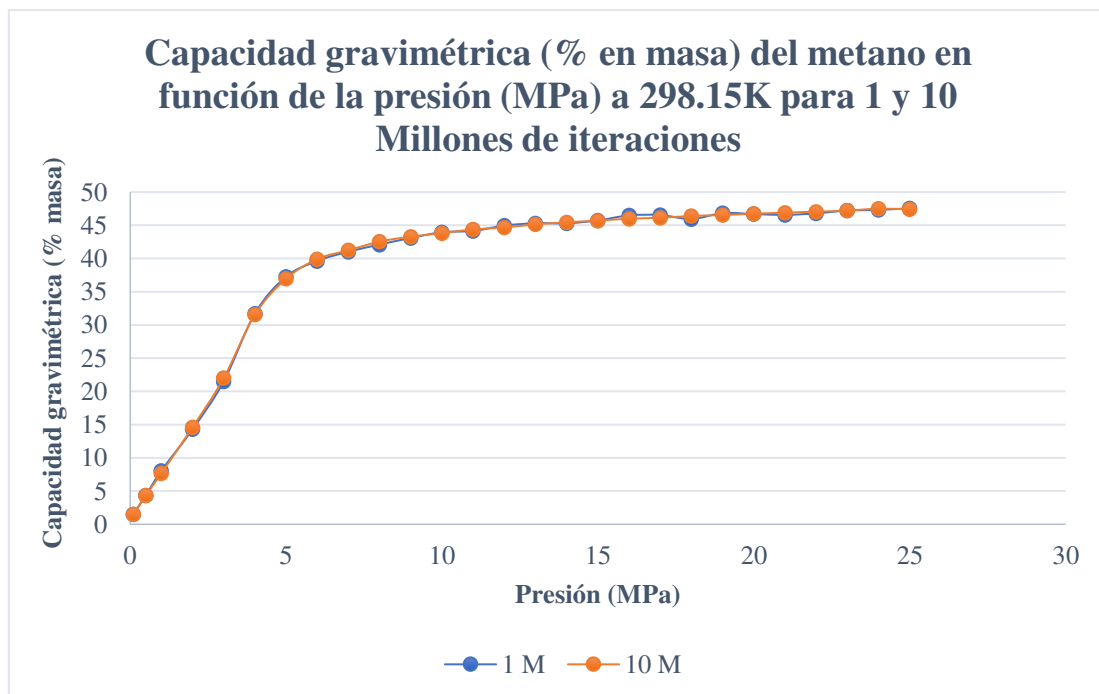


Figura 15. Capacidad gravimétrica de metano en función de la presión a 298.15 K. para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

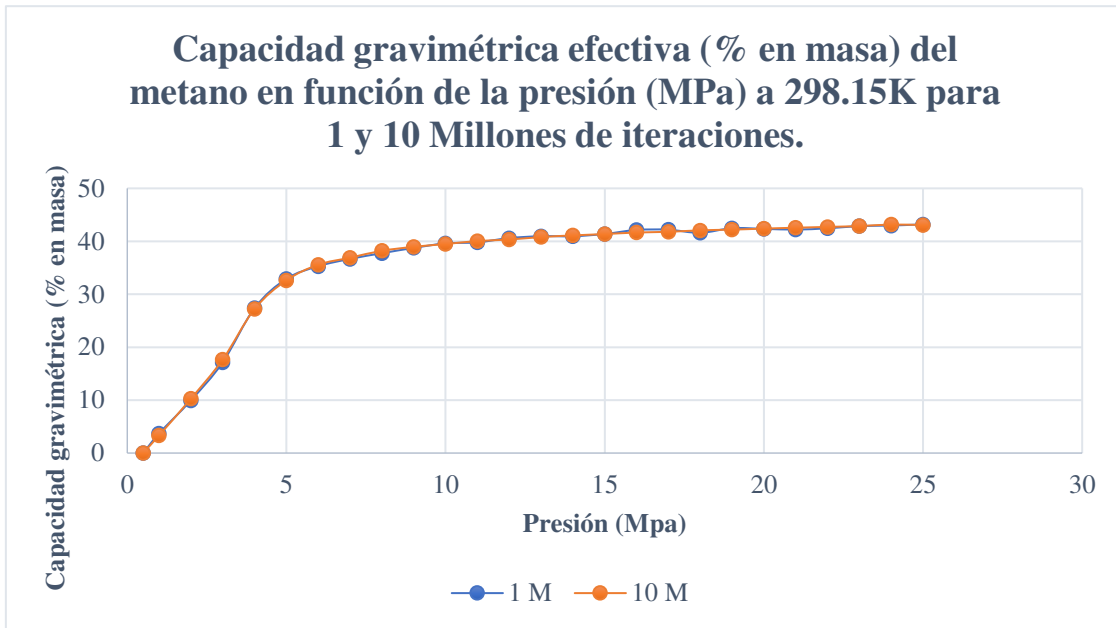


Figura 16. Capacidad gravimétrica efectiva de metano en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones.

Otro dato obtenido a raíz de las simulaciones es la cantidad de metano adsorbido en exceso por la superficie del material (fase de masa adsorbida en exceso), con un valor del 38.65 % en masa, para un millón de iteraciones. Por lo tanto, podemos observar que el metano adsorbido de este modo supone alrededor 80 % de la capacidad gravimétrica total (47.56 %), para un millón de iteraciones.

➤ **Comparación de las isothermas de adsorción con la ecuación de Langmuir**

Al igual que ocurría con la adsorción del hidrógeno por parte del 1-DMF, en las Figuras 13-16 vemos el patrón de una isoterma de tipo I (según la clasificación de Brunauer) o ecuación de Langmuir. La diferencia entre las gráficas de adsorción del hidrógeno y del metano es que, en el caso del metano, se está llegando al punto de saturación que representa la ecuación.

$$C = \frac{C_s b P}{1 + b P} \quad (27).$$

Se han realizado dos ajustes, tanto para la capacidad gravimétrica como para la capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno, resultando unos valores de C_s de 56.15 %

en masa y 0.3438 kg/L, respectivamente, alcanzando R^2 el valor de 0.985 en ambos casos (ver apartado 3. *Evaluación de las isotermas mediante la ecuación de Langmuir* del Anexo).

La tabla 5 resume los resultados más importantes del almacenamiento de metano en el 1-DMF, obtenidos en las simulaciones.

| Metano | | |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| | Capacidad volumétrica (kg/L) | Capacidad gravimétrica (% en masa) |
| P=25 MPa | 0.2701 | 47.4 |
| P=0.5 MPa | 0.0137 | 4.3 |
| Capacidad efectiva | 0.2564 | 43.1 |
| Capacidad de saturación | 0.3438 | 56.2 |
| Masa almacenada en exceso (% en masa) | - | 34.6 |

Tabla 5. Resumen de las capacidades de almacenamiento de metano del 1-DMF a 298.15 K.

5.3. Comparativa con las capacidades propuestas por el DOE.

Autonomía.

Es interesante ver la autonomía que tendría un vehículo si usara este material en su depósito. La autonomía es el producto de la capacidad volumétrica efectiva, el volumen del depósito y la eficiencia del motor medida en km/kg de gas (Ver apartados 4 y 5 del Anexo). Para calcular la autonomía, en caso de usar hidrógeno como combustible, hemos tomado como referencia la eficiencia (102.56 km/kg) y las dimensiones del tanque (122.4 L) del Toyota Mirai [27]. El tanque del Toyota Mirai almacena el hidrógeno a 70 MPa y cuenta con una autonomía de **502 km**. La autonomía de un vehículo propulsado por hidrógeno y que almacena el hidrógeno en un tanque de 122.4 L que contiene el 1-DMF a 25 MPa, es de $0.0155 \text{ kg/L} \times 122.4 \text{ L} \times 102.56 \text{ km/kg} = \mathbf{195 \text{ km}}$ a 25 MPa. Según la ecuación de Langmuir, la capacidad volumétrica efectiva del 1-DMF es 0.03237 kg/L a 70 MPa y, por lo tanto, la autonomía es de **406 km** a 70 MPa. Un vehículo con el 1-DMF tendría una menor autonomía que el Toyota Mirai.

En el caso del metano se ha considerado la eficiencia, el volumen del depósito y la presión máxima del depósito del **Seat Arona TGI**. Este vehículo de GNC (Gas Natural Comprimido) tiene una eficiencia de 100 km/3.7 kg y un depósito de 118 L a una presión máxima de 25 MPa [28], confiriéndole una autonomía de unos **590 km**. Por tanto, para estudiar la autonomía de un vehículo de GNA (Gas Natural Adsorbido) que utilice 1-DMF en su depósito, tomamos la capacidad volumétrica efectiva a 25 MPa, 0.2564 kg/L, y la misma eficiencia y el mismo depósito que el Seat Arona TGI. Un vehículo de GNA con el 1-DMF tendría una autonomía de $0.2564 \text{ kg/L} \times 118 \text{ L} \times 100/3.7 \text{ km/kg} = \mathbf{818 \text{ km}}$ a 25 MPa, mucho mayor que la autonomía del Seat Arona TGI.

A continuación, se discuten los resultados y se muestra una comparativa con los objetivos del DOE. La Tabla 6 muestra los valores obtenidos en este trabajo para las capacidades de almacenamiento efectivas, gravimétricas y volumétricas del 1-DMF a 298.15 K, con 10 millones de iteraciones. La Tabla 6 también refleja los objetivos del DOE para el almacenamiento de hidrógeno, para los años 2020 y 2025 y el objetivo final [10]; además, la Tabla 6 refleja los objetivos propuestos por el DOE para el almacenamiento de metano, tomados a 6.5 MPa [11]. Se observa que el 1-DMF, presenta unas capacidades de almacenamiento elevadas con valores muy cercanos al cumplimiento de los objetivos propuestos por el DOE.

En la Tabla 6 se puede observar que la capacidad volumétrica de hidrógeno es inferior al objetivo del DOE, y que para conseguir ese objetivo habría que trabajar a presiones más altas, entorno a los 30 MPa. Respecto a la **capacidad gravimétrica efectiva** (4.9 % en peso), es superior al objetivo del DOE para 2020 (4.5 % en peso) y se encuentra muy cercano al objetivo del 2025 (5.5 % en peso).

| | Hidrógeno | | | | Metano | | |
|---|-------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| | Objetivos del DOE | | | Valores obtenidos | Objetivos del DOE | Valores obtenidos | |
| | Año | | | | Presión | | |
| | Final | 2025 | 2020 | | 6-25 MPa | 6.5 MPa | 25 MPa |
| Capacidad gravimétrica (% en peso) | 6.5 | 5.5 | 4.5 | 4.9 | 33.3 | 40.6 | 43.2 |
| Capacidad volumétrica (kg/L) | 0.050 | 0.040 | 0.030 | 0.016 | 0.250 | 0.205 | 0.256 |

Tabla 6. Comparación de los valores objetivo propuestos para el hidrógeno [10] y el metano [11] por el DOE y de los valores obtenidos en la simulación del 1-DMF.

La variación de las diferencias existentes entre los valores objetivos y los de la simulación para el hidrógeno, son debidas a una característica del MOF, 1-DMF, estudiado en este trabajo: su densidad. La densidad del 1-DMF es baja, con un valor de 0.299 kg/L, lo que se traduce en que la capacidad volumétrica sea menor que el objetivo del DOE y en que la capacidad gravimétrica supere el objetivo del DOE para el año 2020 y sea cercana al objetivo propuesto para el año 2025.

Respecto del almacenamiento de metano, dado que las simulaciones se han llevado a cabo con una diferencia de presión de 1 MPa por cada proceso en un rango comprendido entre 1 y 25 MPa, se ha debido simular el caso particular a 6.5 MPa con 10 millones de iteraciones antes del promediado, para poder realizar las comparaciones con los valores objetivo del DOE que se encuentran a una presión de 6.5 MPa. De esta manera se observa que a 6.5 MPa la capacidad gravimétrica simulada del 1-DMF para el metano es un 22 % superior que el valor del DOE para la misma presión, con una diferencia de 7.3 % en masa. En cuanto a la capacidad volumétrica, el valor de la simulación es un 18 % inferior que el valor objetivo. Estos datos reflejan que el MOF estudiado tiene unas cualidades

óptimas para su uso como material adsorbente en depósitos de vehículos que usen metano como combustible.

Sin embargo, otros MOFs estudiados mediante simulaciones llevadas a cabo en otros proyectos como el MOF-5 [29], el HKUST-1 [29, 30] o el UTSA-76a [31], han demostrado tener capacidades inferiores en cuanto a la captación de hidrógeno y metano en comparación con el MOF estudiado (1-DMF) y por ende menos satisfactorios en cuanto a los valores fijados como objetivo para el 2025 por el DOE. La Tabla 7 muestra una comparativa entre los cuatro MOFs a $P=25$ MPa y $T=298.15$ K.

| | Hidrógeno | | Metano | |
|-----------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| | Capacidad volumétrica efectiva (kg/L) | Capacidad gravimétrica efectiva (% en masa) | Capacidad volumétrica efectiva (kg/L) | Capacidad gravimétrica efectiva (% en masa) |
| MOF-5 | 0.0154 | 2.50 | - | - |
| HKUST-1 | 0.0172 | 1.75 | 0.1309 | 26.2 |
| UTSA-76a | - | - | 0.1337 | 33.8 |
| 1-DMF | 0.0155 | 4.91 | 0.2564 | 43.2 |

Tabla 7. Comparación del 1-DMF con MOF-5, HKUST-1 y UTSA-76a a 25 MPa y 298.15 K.

6. Conclusiones

Los MOFs suscitan en la actualidad un gran interés en la comunidad científica y esto se debe a que son materiales con una gran flexibilidad tanto en su composición como en su estructura. Esta flexibilidad permite un amplio rango de tamaños y, por lo tanto, un amplio rango de valores del volumen de los poros. Además, el hecho de no presentar problemas en la difusión o incorporación limitada de iones los hace más atractivos si cabe a la hora de la captación de gases.

Mediante las simulaciones llevadas a cabo en este proyecto, se ha observado que el 1-DMF es un MOF muy prometedor como material adsorbente para el almacenamiento de hidrógeno y metano en estado gaseoso. A través de los datos obtenidos en este proyecto

PAYO GARCÍA, JUAN

GRADO EN FÍSICA

FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

se concluye que es un material con una capacidad de almacenamiento elevada y, por tanto, es muy recomendable que prosigan investigaciones y estudios relacionados con este MOF. Su capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno supera el valor propuesto por el DOE para el año 2020 y está cerca del valor propuesto para el año 2025. Sus capacidades volumétricas y gravimétricas de almacenamiento de metano superan el objetivo del DOE dentro de un rango de presiones moderadas (6-25 MPa).

Como se ha mencionado en el trabajo, existe interés por parte de empresas internacionales de mensajería (Amazon) de incorporar estos nuevos combustibles a sus flotas de transporte, y a la vez grandes compañías de gas natural e hidrógeno pretenden incentivar el uso de este tipo de combustibles aumentando las infraestructuras de repostaje de este tipo de vehículos. El fomento del uso de este tipo de combustibles alternativos viene justificado por las características de estos, puesto que suponen una contaminación nula en el caso del hidrógeno y baja en el caso del gas natural (metano) en comparación con los combustibles habituales (gasóleo y gasolina).

Lista de acrónimos

| Acrónimo | Descripción |
|--------------|--|
| OTLE | Observatorio de Transporte y Logística de España |
| GNL | Gas Natural Licuado |
| DOE | <i>Department Of Energy</i> |
| MOF | <i>Metal-Organic Framework</i> |
| UMS | Unidades Moleculares Secundarias |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| GCMC | Grand Canonical Monte Carlo |
| SRK | Soave-Redlich-Kwong |
| GNC | Gas Natural Comprimido |
| GNA | Gas Natural Adsorbido |

Referencias

- [1] Enerdata, «Estadísticas de consumo energético mundial». Disponible en: <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>. [Accedido: 28 de mayo de 2022].
- [2] R. Fernández-Reyes, «El Acuerdo de París y el cambio transformacional», *Papeles de relaciones ecosociales y cambio global*, vol. 132, pp. 101-114, 2016.
- [3] Observatorio del transporte y la logística en España (OTLE), «Consumo energético del transporte». Disponible en: <https://observatoriotransporte.mitma.es/inform/es/2020/sostenibilidad-ambiental/-consumo-y-eficiencia-energetica/consumo-energetico-del-transporte>. [Accedido: 28 de mayo de 2022].
- [4] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Gas Natural y Medio Ambiente», 2021. Disponible en: <https://energia.gob.es/gas/Gas/Paginas/gasnatural.aspx#:~:text=El gas natural como cualquier,de las del fuel-oil>. [Accedido: 28 de mayo de 2022].
- [5] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, «Chemical dynamics at the gas-surface interface», *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n.º 31, pp. 13021-13033, 1996.
- [6] K. Gross et al., «Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials», Report to the Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen Storage Program under National Renewable Energy Laboratory Contract No. 147388, H2 Technology Consulting LLC, 2012.
- [7] J. R. Strubinger and J. F. Parcher, «Surface Excess (Gibbs) Adsorption Isotherms of Supercritical Carbon Dioxide on Octadecyl-Bonded Silica Stationary Phases»,

Anal. Chem., vol. 61, n.º 9, pp. 951-955, 1989.

- [8] Hmong, «William Robert Grove». Disponible en: https://hmong.es/wiki/William_Robert_Grove. [Accedido: 28 de mayo de 2022].
- [9] J. Corominas, «Pilas de combustible», *Alambique: Didáctica de las ciencias experimentales*», 2001.
- [10] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Office, DOE, «Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles», 2018. Available through: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. [Accessed May 28, 2022].
- [11] Advanced Research Projects Agency - Energy, DOE, «Methane Opportunities for Vehicular Energy (MOVE) Program Overview. Available through: http://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/MOVE_ProgramOverview.pdf», 2012 [Accessed May 28, 2022].
- [12] Gasnam, «Mapa de estaciones de gas natural». Disponible en: <https://gasnam.es/terrestre/mapa-de-estaciones-de-gas-natural>. [Accedido: 28 de mayo de 2022].
- [13] Gasnam, «Mapa de hidrogenas». Disponible en: <https://gasnam.es/terrestre/mapa-de-hidrogenas>. [Accedido: 28 de mayo de 2022].
- [14] F. Gándara, «Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades», *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, vol. 108, pp. 190-196, 2012.
- [15] S. M. Moosavi et al., «Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem», *Nat. Commun.*, vol. 11, pp. 4068, 2020.

<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17755-8>.

- [16] M. Winterlich *et al.*, «Expanding the NUIG MOF family: Synthesis and characterization of new MOFs for selective CO₂ adsorption, metal ion removal from aqueous systems, and drug delivery applications», *Dalt. Trans.*, vol. 50, n.º 20, pp. 6997-7006, 2021.
- [17] W. A. W., «Monte Carlo Method», *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 47, n.º 257, p. 110, 1952.
- [18] N. Metropolis and S. Ulam, «The Monte Carlo Method», *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, 1949. <https://doi.org/10.2307/2280232>.
- [19] D. Frenkel and B. Smit, «Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications», 2002, Academic Press, New York.
- [20] F. Reif and H. L. Scott, «Fundamentals of Statistical and Thermal Physics», *American Journal of Physics*, vol. 66, n.º 2, pp. 164-167, 1998.
- [21] G. Soave, «Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, n.º 6, pp. 1197-1203, 1972.
- [22] L. Zhou and Y. Zhou, «Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 597-601, 2001.
- [23] X.-H. Xu, Y.-Y. Duan and Z. Yang, «Crossover Volume Translation Soave-Redlich-Kwong Equation of State for Fluids», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 6580-6585, 2012.
- [24] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, «On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, n.º 7, pp. 1723-1732, 1940.

- [25] I. Langmuir, «The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Part I: Solids», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.
- [26] I. Langmuir, «The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1848–1906, 1917.
- [27] D. P. Broom et al., «Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 15, pp. 7768-7779, 2019.
- [28] Km77, «SEAT Arona TGI». Disponible en: <https://www.km77.com/coches/seat/aronas/2018/estandar/estandar/aronas-10-tgi-66-kw-90-cv-startstop-reference2/datos>. [Accedido: 27 de mayo de 2022].
- [29] I. Mediavilla Martínez, «El vehículo de hidrógeno. Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en MOF-5 y HKUST-1», Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Valladolid, pp. 1-51, 2019.
- [30] Y Peng et al., «Methane Storage in Metal – Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges», *J. Am. Chem. Soc.* 135, 11887-11894, 2013.
- [31] H. Wen *et al.*, «A Metal–Organic Framework with Optimized Porosity and Functional Sites for High Gravimetric and Volumetric Methane Storage Working Capacities», *Adv. Mater.*, vol. 30, e1704792, 2018.

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Consumo energético mundial periodo 1990-2020 [1]. | 1 |
| Figura 2. Regiones del gas almacenado dentro de los poros de un material [6]. | 4 |
| Figura 3. Esquema de funcionamiento de una pila de hidrógeno [9]. | 6 |
| Figura 4. La estructura de un MOF (derecha) se compone por la unión de un UMS (izquierda) y de ligandos orgánicos (centro) [14]. | 10 |
| Figura 5. Red bidimensional 1-DMF (abajo) compuesta por la unión de DMF (arriba a la izquierda) y su UMS (arriba a la derecha) [16]. | 13 |
| Figura 6. Representación de la celda unidad del MOF 1-DMF en la dirección (0,0,1). Colores: Gris-Carbono; Marrón-Hidrógeno; Rojo-Nitrógeno; Rosa-Cobalto; Verde-Oxígeno. | 14 |
| Figura 7. Representación de la celda unidad del MOF 1-DMF con un giro de -30° en el eje X y 30° en el eje Y. Colores: Gris-Carbono; Marrón-Hidrógeno; Rojo-Nitrógeno; Rosa-Cobalto; Verde-Oxígeno. | 14 |
| Figura 8. Esquema del algoritmo GCMC del proyecto. | 17 |
| Figura 9. Capacidad volumétrica de hidrógeno en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. | 26 |
| Figura 10. Capacidad volumétrica efectiva de hidrógeno en función de la presión a 298.15 K para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. | 27 |
| Figura 11. Capacidad gravimétrica de hidrógeno en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. | 28 |
| Figura 12. Capacidad gravimétrica efectiva del hidrógeno en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. | 28 |
| Figura 13. Capacidad volumétrica de metano en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. | 31 |
| Figura 14. Capacidad volumétrica efectiva de metano en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. | 31 |

SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS
DEL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y METANO
EN 1-DMF, UN NUEVO MOF

TRABAJO FIN DE GRADO

Figura 15. Capacidad gravimétrica de metano en función de la presión a 298.15 K. para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. 32

Figura 16. Capacidad gravimétrica efectiva de metano en función de la presión a 298.15 K, para un millón (azul) y 10 millones (naranja) de iteraciones. 33

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Resumen de las características de motores según el tipo de combustible (hidrógeno o metano)..... | 9 |
| Tabla 2. Objetivos del DOE para el almacenamiento de hidrógeno [10] y metano [11]. | 9 |
| Tabla 3. Valores de los parámetros de simulación a^6 y a^{12} según la relación entre las interacciones de las moléculas de hidrógeno y metano con los átomos del 1-DMF y entre sí. | 23 |
| Tabla 4. Resumen de las capacidades de almacenamiento de hidrógeno del 1-DMF a 298.15 K. | 30 |
| Tabla 5. Resumen de las capacidades de almacenamiento de metano del 1-DMF a 298.15 K. | 34 |
| Tabla 6. Comparación de los valores objetivo propuestos para el hidrógeno [10] y el metano [11] por el DOE y de los valores obtenidos en la simulación del 1-DMF..... | 36 |
| Tabla 7. Comparación del 1-DMF con MOF-5, HKUST-1 y UTSA-76a a 25 MPa y 298.15 K. | 37 |

