



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS DEL ALMACENAMIENTO
DE HIDRÓGENO EN VARIOS MOF-MRTs RECIENTEMENTE SINTETIZADOS**

Autor: Asier Salces Pérez
Tutores: Iván Cabria Álvaro
Alejandra Granja del Río

2024

Índice

Abstract	1
Resumen	1
1. Introducción: Importancia social y científica de la economía basada en el hidrógeno	2
2. Los cuatro pilares de la economía del hidrógeno	4
2.1. La producción de hidrógeno	4
2.2. Uso: Motor de pila de hidrógeno	6
2.2.1. Esquema y funcionamiento	7
2.2.2. Tipos de celdas de combustible	7
2.3. La distribución del hidrógeno	8
2.3.1. Transporte del H_2 en estado gaseoso	8
2.3.2. Transporte de hidrógeno en estado líquido	9
3. El almacenamiento de hidrógeno	9
3.1. El almacenamiento del hidrógeno en estado líquido	10
3.2. Almacenamiento de hidrógeno en tanques de alta presión	11
3.3. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos porosos	11
3.3.1. Definiciones de las magnitudes relacionadas con el almacenamiento de gases en sólidos porosos	12
4. Metal-Organic Frameworks (MOFs)	13
4.1. Moldova Research Team (MOF-MRTs)	14
5. Método Monte Carlo-Metrópolis	16
5.1. Algoritmo empleado y y criterio de Metrópolis	17
5.2. Parámetros esenciales	19
5.2.1. Energía potencial: potencial de Lennard-Jones	20
5.2.2. Ecuación de estado	20
5.3. Potencial químico de la configuración	21
6. Presentación y evaluación de los resultados de las simulaciones	22
6.1. Comparativa con MOFs similares de la base de datos CCDC	23
6.1.1. Ratio C/X	23
6.1.2. Porosidad y densidad	25
6.2. Comparación de capacidades de los MRTs y sus análogos en función de parámetros estructurales	27
7. Conclusiones	31
Referencias	32
Índice de figuras	34
Anexo	35
A1. Tablas de capacidades gravimétricas y volumétricas de MRTs y análogos seleccionados entre 5 y 35 MPa	35
A1.1. Análogos por ratio	35
A1.2. Análogos por densidad y porosidad	36

A2. Tablas de datos de los parámetros estructurales y capacidades a 25 MPa de los MRTs y junto con sus análogos	37
A2.1. Análogos por ratio	37
A2.2. Análogos por porosidad y densidad	39

Abstract

Nowadays, climate change is a substantial problem, mainly due to the generation of energy through fossil fuels. This fact, combined with the unstable geopolitical situation and the increasing demand for energy, has led nations to seek clean and efficient alternatives to reduce greenhouse gas emissions as well as seek energy independence. In this sense, a hydrogen-based economy has proven to be an excellent option for this. Specifically, the replacement of combustion engines with fuel cell engines based on said gas. This work focuses on the search for porous materials with large storage capacities for this purpose. MOFs (Metal-Organic Frameworks) are a large group of solid porous materials that have gained relevance and interest due to their great capacity to store hydrogen and methane. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations of the usable hydrogen storage capacities of four recently synthesized MOF-MRTs have been performed: $[\text{Zn}(\text{bpd})_2(\text{3-bpmhz})]1.5(\text{dmf})_n$ **MRT-1**, $[\text{Zn}(\text{bpd})_2(\text{3-bpmhz})](\text{dmf})0.5(\text{Py})_n$ **MRT-2**, $[\text{Zn}(\text{bpd})_2(\text{4-bpmhz})](\text{MeOH})0.5(\text{H}_2\text{O})_n$ **MRT-3**, and $[\text{Cd}(\text{bpd})_2(\text{bda4bPy})]2.5(\text{dmf})_n$ **MRT-4** (where MRT stands for Moldova Research Team) [1]. These simulations have been carried out at room temperature and pressures between 0.5 and 35 MPa. Two of them, namely MRT-2 and MRT-4, show high usable storage capacities comparable to those of traditional MOFs with similar characteristics sought at the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). In the analysis section, the usable gravimetric and volumetric capacities of all MRTs are compared with the capacities of similar MOFs, based on various structural parameters.

Resumen

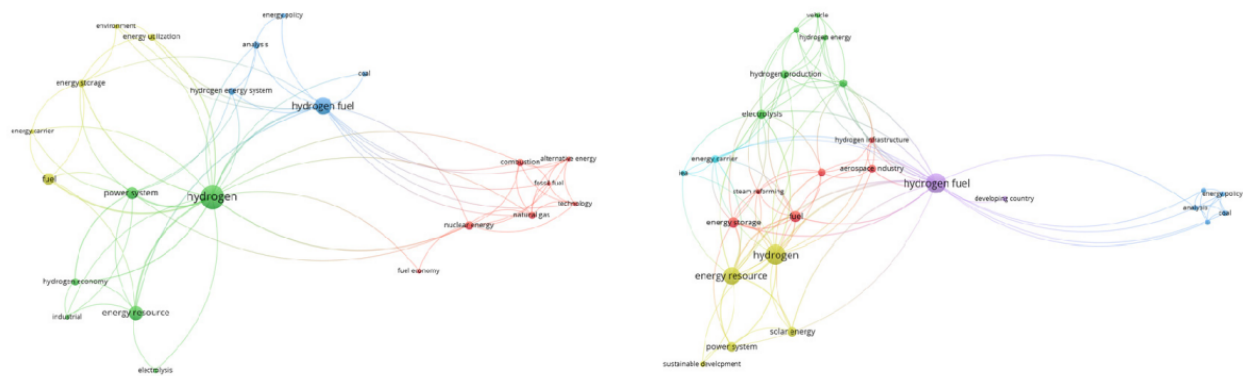
El cambio climático supone problema sustancial en la actualidad, debido principalmente a la generación de energía por medio de combustibles fósiles. Este hecho, unido a la inestable situación geopolítica y la creciente demanda de energía ha llevado a las naciones a buscar alternativas limpias y eficientes para lograr reducir las emisiones de gases de efecto invernadero así como buscar independencia energética. En este sentido, una economía basada en el hidrógeno se ha mostrado como una excelente opción para ello. En concreto, la sustitución de los motores de combustión por motores de pila basados en dicho gas. Este trabajo se focaliza en la búsqueda de materiales porosos con grandes capacidades de almacenamiento con este fin. Los MOFs (Metal-Organic Frameworks) son un gran grupo de materiales sólidos porosos que han adquirido relevancia e interés por su gran capacidad para almacenar hidrógeno y metano. Se han realizado simulaciones Monte Carlo Gran Canónico (GCMC) de las capacidades utilizables de almacenamiento de hidrógeno de cuatro MOFs-MRT de reciente síntesis. $[\text{Zn}(\text{bpd})_2(\text{3-bpmhz})]1.5(\text{dmf})_n$ **MRT-1**, $[\text{Zn}(\text{bpd})_2(\text{3-bpmhz})](\text{dmf})0.5(\text{Py})_n$ **MRT-2**, $[\text{Zn}(\text{bpd})_2(\text{4-bpmhz})](\text{MeOH})0.5(\text{H}_2\text{O})_n$ **MRT-3**, y $[\text{Cd}(\text{bpd})_2(\text{bda4bPy})]2.5(\text{dmf})_n$ **MRT-4** (donde MRT representa el grupo de investigación Moldova Research Team red de donde son obtenidos) [1]. Dichas simulaciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente y presiones entre 0.5 y 35 MPa. Dos de ellos, concretamente el MRT-2 y el MRT-4 presentan altas capacidades utilizables de almacenamiento comparables a las capacidades de MOFs tradicionales de características similares buscados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). En el apartado de análisis se comparan capacidades gravimétricas y volumétricas utilizables de todos los MRT con las capacidades de MOFs semejantes, en función de diversos parámetros estructurales.

1. Introducción: Importancia social y científica de la economía basada en el hidrógeno

El uso de combustibles fósiles ha conllevado un gran impacto medioambiental negativo. La combustión de este tipo de materiales produce gases de efecto invernadero que afectan directamente al cambio climático, acidificación de los océanos, polución en las ciudades y lleva consigo una irremediable insostenibilidad debido al agotamiento de los mismos. Esto se ve amplificado más aún con el crecimiento exponencial de la demanda así como el aumento de los precios previstos tras alcanzar el techo de producción del combustible en cuestión. El aumento de la demanda es debido principalmente al crecimiento demográfico, económico y urbanístico (sobre todo en países emergentes como pueden ser China e India), que sólo ha presentado procesos de frenado en recesiones globales. Todos estos factores sumados a la disrupción geopolítica del suministro energético y a la reciente innovación en energías renovables ha reavivado el interés sociológico y económico en la búsqueda de sistemas energéticos más limpios incluyendo, entre ellos, una economía basada en el hidrógeno.

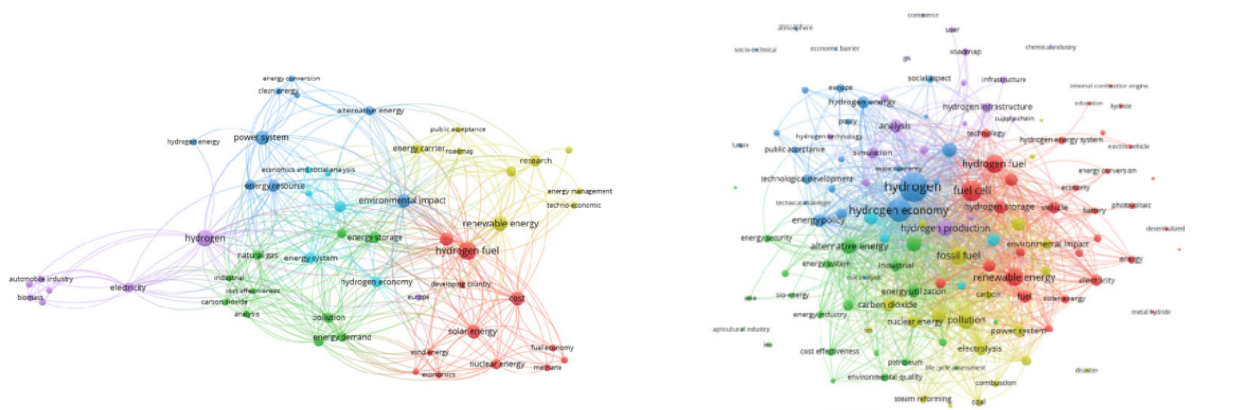
Fue en los años setenta cuando se presentó al hidrógeno como una muy buena alternativa a los combustibles fósiles. Curiosamente, el hidrógeno ya fue mencionado como una fuente de energía inagotable en la novela de Julio Verne en 1894 *La isla misteriosa*, casi 100 años antes de considerar dicho elemento como una opción viable al problema energético del siglo XX. A pesar de ser el elemento más abundante en el universo, y por ello ser un gran vector energético, se encuentra en muy bajas concentraciones en la atmósfera menor. Así mismo, su obtención resulta más complicada de lo que se esperaría en un primer lugar. No obstante, existen diversos métodos de obtención basados en la descomposición de moléculas con presencia de hidrógeno, como por ejemplo, la electrolisis del agua, procesos de gasificación a partir de combustibles fósiles, etc.

John Bockris acuñó por primera vez el término de 'economía del hidrógeno' en 1972, para describir un futuro cercano basado en el uso de hidrógeno como vector energético en sustitución al uso de combustibles contaminantes y limitados [11]. Una manera muy gráfica de ver el aumento de interés en la economía del hidrógeno y observar sus etapas diferenciadas es mediante el mapeo de 'Keywords' (Figura 1) extraídas de 509 estudios de la base de datos de Scopus desde 1972 hasta 2019 realizado por J. Yap y B. McLellan [15]



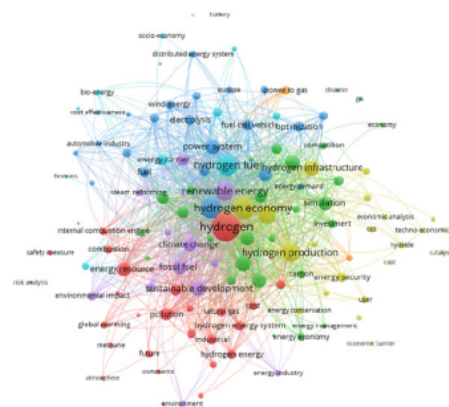
(a) Mapa de la red de palabras clave de 1972 a 1979

(b) Mapa de la red de palabras clave de 1980 a 1989



(c) Mapa de la red de palabras clave de 1990 a 1999

(d) Mapa de la red de palabras clave de 2000 a 2009



(e) Mapa de la red de palabras clave de 2010 a 2019

Figura 1: Comparación de la cantidad de palabras clave en diversos periodos en artículos relacionados con la economía del hidrógeno [15]

En el mapeo se aprecian fases muy diferenciadas de crecimiento. Es sobretodo a partir del año 2000 cuando la economía del hidrógeno gana especial relevancia y desarrollo. De los 509 estudios publicados durante 50 años, 430 fueron en este periodo, lo que constituye el 83 % del total.

Los 4 pilares en los que se sustenta la economía del hidrógeno son: la producción, el transporte, el uso y el almacenamiento, explicados posteriormente en las secciones 2 y 3. Entre las diversas aplicaciones del hidrógeno, como pueden ser la generación de electricidad en instalaciones pequeñas, consumo local en viviendas y fábricas, se encuentra el reemplazo del motor de combustión por un vehículo propulsado por celdas de combustible de hidrógeno (denominado motor de pila de hidrógeno, explicado en mayor profundidad en 2.2). Para este último, es necesario almacenar la suficiente cantidad de gas en un volumen muy reducido de forma que el vehículo disponga de suficiente autonomía. Las opciones de almacenamiento del gas en estado líquido a bajas temperaturas o hidrógeno gaseoso a altas presiones no resultan convenientes por numerosos motivos. Es por ello por lo que se han explorado métodos novedosos para el almacenamiento como es el caso del objeto de estudio del presente trabajo: los materiales porosos. Entre ellos, destacan los denominados MOFs (Metal Organic-Frameworks, explicados en más detalle en la sección 4) de alta porosidad y enorme superficie interna, perfectos para la fisisorción del hidrógeno, pudiendo así almacenar una mayor cantidad de gas con menos presión.

2. Los cuatro pilares de la economía del hidrógeno

Como se mencionó previamente en la introducción, los 4 pilares en los que se sustenta la economía del hidrógeno son su producción, el transporte, los posibles usos (aunque en este trabajo nos centraremos en los motores de pila) y el almacenamiento. Este último se desarrollara en una sección aparte dado que es el principal objetivo del trabajo.

2.1. La producción de hidrógeno

Un problema substancial de la economía del hidrógeno radica en que, aunque es un elemento muy abundante en el universo, su extracción resulta compleja. Actualmente, el 98 % del hidrógeno producido proviene del uso de combustibles fósiles. En concreto, un 76 % del gas natural y un 26 % de procesos de gasificación, lo cual supone aproximadamente 830 MMt (MMt: Million metric tons; 1 Mt = 10^9 kg) de CO_2 anuales [14], un 2 % de la emisión global en relación a las energías.

Existen varios métodos de producción de hidrógeno, aunque en el presente trabajo solo se expondrán sin mucho detalle algunos de ellos. Es común usar colores para asociar el hidrógeno producido con la cantidad de emisiones que supone. Aunque existen algunos estados intermedios (Figura 2), pueden resumirse en los cuatro colores más comunes:

- Hidrógeno gris: producido a partir de combustibles fósiles con emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) constantes
- Hidrógeno azul: producido a partir de combustibles fósiles con emisiones de GEI reducidas
- Hidrógeno turquesa: producido a partir de combustibles fósiles sin emisiones directas de GEI
- Hidrógeno verde: producido a partir de energías renovables sin emisiones directas de GEI

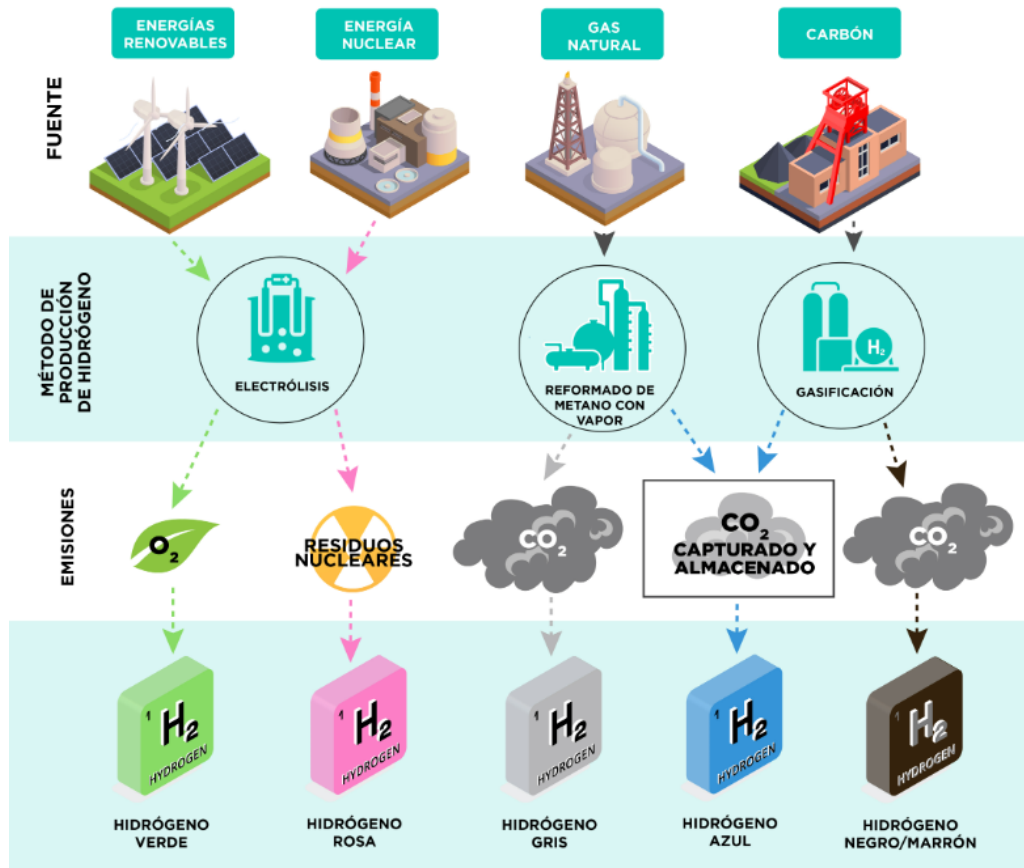


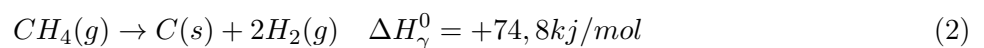
Figura 2: Métodos de producción de hidrógeno y sus colores [26]

La producción ideal sería la de hidrógeno verde, no obstante, la electrólisis del agua es un proceso que no es escalable económicamente y supone un uso muy elevado de energía para su producción. La reacción que produce dicho hidrógeno es bien conocida y toma la forma:



Consiste en la descomposición del agua en sus elementos individuales por medio de una corriente eléctrica continua. Existe la posibilidad de realizar el proceso a altas temperaturas y, aún con el gasto energético extra, la producción comienza a compensar el gasto extra de energía utilizada.

El hidrógeno turquesa es posiblemente, la opción más viable en la actualidad, sin emisiones directas y capaz de aprovechar la infraestructura presente a día de hoy. El método más prometedor, dentro de los procesos de gasificación mencionados anteriormente en la introducción, es la pirólisis del metano, TCMD (de sus siglas en inglés thermo-catalytic methane decomposition). La reacción simplificada del proceso permite la modelación y optimización del proceso, como ya se ha realizado en alguna ocasión [2]. En este caso, la reacción tiene la forma:



Dado que uno de los subproductos de la reacción es carbono sólido, no existen emisiones de GEI directas. Además, el carbono sólido es un producto más fácil de almacenar o eliminar que el carbono gaseoso, por lo que dicho método se convierte en ideal para una transición a una economía basada en hidrógeno.

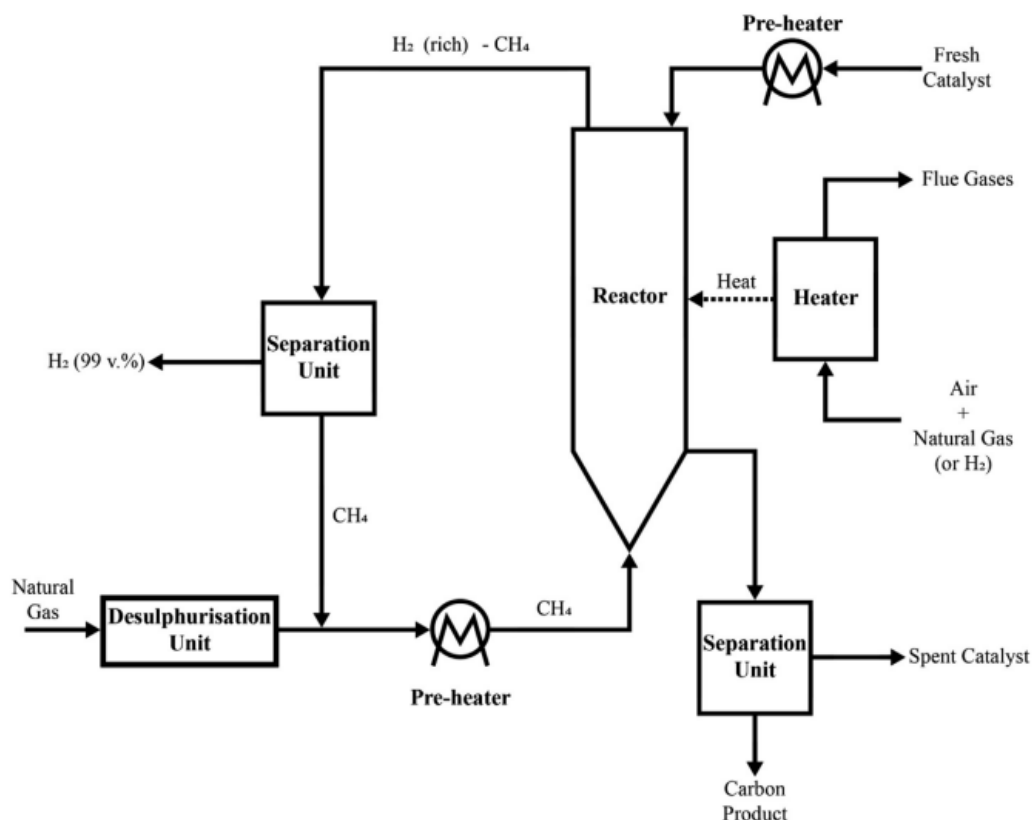


Figura 3: Diagrama de flujo del proceso TCMD simplificado para una configuración de reactor único. [2]

Weimer y Cols ya demostraron en el año 2000 [3], que la temperatura necesaria para disociar completamente el metano sería de $1600.15K$. No obstante, con el uso de catalizadores, ya sean metálicos o carbonosos, las reacciones termodinámicamente favorables son aceleradas sin desplazar el equilibrio, reduciendo la temperatura de la reacción a un intervalo entre los $(973.15 - 1373.15)K$. Cabe recalcar que el propio carbono producido en la reacción actúa también como un catalizador más.

Los procesos de gasificación parten del problema de que son los más contaminantes por lo que no es la mejor opción a largo plazo. No obstante, resulta interesante su uso como método transitorio si se almacena y se trata el CO_2 producido durante el proceso. Dichos procesos consisten en la combustión de combustibles fósiles, tales como biomasa y carbón con defecto de oxígeno. En esta se obtienen monóxido y dióxido de carbono, metano e hidrógeno en proporciones distintas en función de las condiciones iniciales. Es un sistema de producción llamativo, ya que se producen gases de síntesis (H_2 y CO) que pueden ser empleados para la obtención de combustibles líquidos como puede ser el metanol y la gasolina.

Los procesos de gasificación son un método que proporciona diversos productos de aplicación limpia (hidrógeno y metano) a expensas de quemar combustibles fósiles.

2.2. Uso: Motor de pila de hidrógeno

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía capaz de generar electricidad y calor mediante la combinación electroquímica de un combustible gaseoso (hidrógeno) y un gas oxidante (oxígeno proveniente del aire) a través de electrodos y a través de un electrolito conductor de iones. Supone un gran método de generación de energía eléctrica, ya que el producto formado en

la reacción es agua y la pila no se agota ni requiere recarga de ningún tipo. Esta producirá energía siempre que se le suministre combustible. La característica principal es la capacidad de la pila de convertir energía química directamente en energía eléctrica (sin combustión). Esto da lugar a una eficiencia mucho mayor que cualquier sistema de combustión tradicional. Así mismo, el funcionamiento es mucho más silencioso ya que no existen partes móviles dentro del motor.

2.2.1. Esquema y funcionamiento

La pila de combustible se compone principalmente de dos electrodos, el ánodo y el cátodo, el catalizador y una membrana electrolítica (Figura 4)

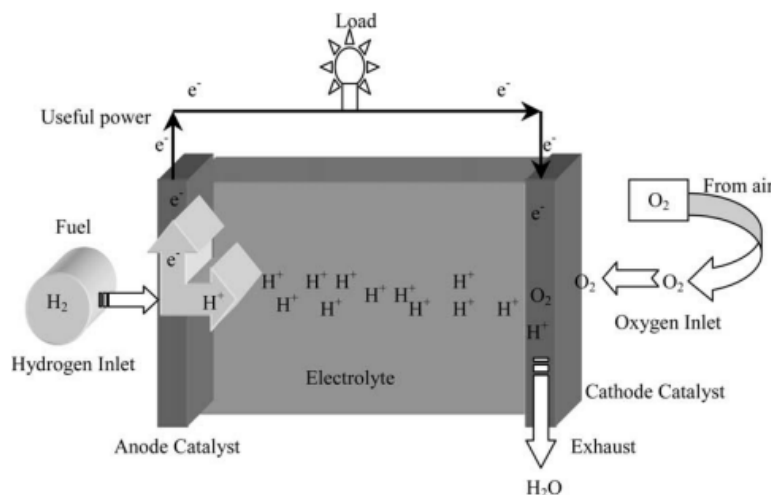


Figura 4: Esquema de funcionamiento de una celda de hidrógeno [16]

La función principal del electrodo es provocar la reacción entre el reactante (ya sea el hidrógeno o el oxígeno) y el electrolito sin que dicho reactante se consuma por completo. Así mismo, el electrodo debe estar en contacto con la membrana de forma que se genere la suficiente tensión para poder ser utilizado como batería para un vehículo. El ánodo se encarga de dispersar el hidrógeno de manera uniforme sobre toda la superficie del catalizador y conduce los electrones liberados de la molécula de hidrógeno a un circuito externo donde se utilizan como energía útil. El cátodo, distribuye el oxígeno que se le suministra sobre la superficie catalizadora y conduce a su vez a los electrones de vuelta desde el circuito externo. Estos se recombinan con los iones del hidrógeno que pasan a través del electrolito y el oxígeno para formar moléculas de agua. El catalizador es un material elegido con el objetivo de facilitar la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno. Puede ser un recubrimiento de platino como en membranas de intercambio de protones.

2.2.2. Tipos de celdas de combustible

En función de la temperatura a la que operan, se pueden hacer dos clasificaciones:

- **Celdas de baja temperatura:** aquellas que funcionan a temperaturas alrededor de 80°C . Aplicables en sistemas cotidianos tales como viviendas, vehículos, etc. Es necesario que todo el combustible sea convertido en hidrógeno antes de introducirse en la celda
- **Celdas de alta temperatura:** muy superiores a 100°C . Su uso está orientado a aplicaciones industriales ya que tolera cierta contaminación del combustible debido a las altas temperaturas. Esto permite el uso de gas natural o petróleo no refinado para el proceso.

De igual forma, existen también otros tipos de pilas de combustible con menor aplicación pero que es posible que en un futuro encuentren una función específica, por ejemplo, las pilas despolarizadas por aire, las pilas de amalgama de sodio, las pilas de combustible bioquímicas, las pilas redox inorgánicas, las pilas regenerativas, las pilas de metal alcalino-halógeno, etc.

2.3. La distribución del hidrógeno

2.3.1. Transporte del H_2 en estado gaseoso

Ya ha sido mencionado previamente el método de almacenamiento del hidrógeno en estado gaseoso en tanques cilíndricos comprimidos de entre 20 y 70 MPa. Dichos tanques pueden ser transportados por los medios convencionales tales como barcos, ferrocarriles o camiones. No obstante, el transporte en carretera no resulta adecuado debido al elevado coste para la cantidad de hidrógeno que puede ser transportada por lo que, salvo que el destino sea relativamente cercano, se emplean los otros medios de transporte mencionados. Además, los tanques de presión de hidrógeno solo es posible vaciarlos desde 20 MPa hasta 4,2 MPa dado que deben adaptarse a los sistemas de descompresión estandarizados del receptor. De lo contrario, deberían emplearse compresores para vaciar todo el contenido de hidrógeno, añadiendo un gasto energético extra. Como consecuencia, los transportes de gas presurizado entregan solo el 80 % de su carga, devolviendo el restante a la planta[10].

Cada vez existen más proyectos de construcción de gaseoductos preparados para hidrógeno, así como la reconversión de otros empleados para gas natural. En el momento actual, ya existen más de 4300 kilómetros en funcionamiento para el transporte de hidrógeno y sus derivados, con más del 90 % situado en Europa y Norteamérica. Rystad Energy, empresa especializada en investigación energética, calcula que hay alrededor de unos 91 proyectos de gasoductos previstos en diferentes países, cuya distancia neta alcanzaría en torno a 30 300 kilómetros para 2035.

2.3.2. Transporte de hidrógeno en estado líquido

Los medios de transporte empleados son iguales a los anteriores. La diferencia radica en que el licuado del H_2 requiere de una energía tan elevada que solo será viable si el envío es lo suficientemente grande y barato como para suplir los costes de producción. Además, se estima que las pérdidas producidas por la difusión del gas en cada viaje están entre el 0,1 % y 0,4 %. El transporte por carretera suele quedar descartado y en barco resulta interesante ya que pueden enviarse grandes cantidades. Además, las pérdidas de los tanques pueden emplearse como combustible para el propio trayecto.

3. El almacenamiento de hidrógeno

Los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno se recogen en la figura 5 realizada por la oficina de eficiencia energética y energías renovables del departamento de energía de los Estados Unidos, DOE, de sus siglas en inglés

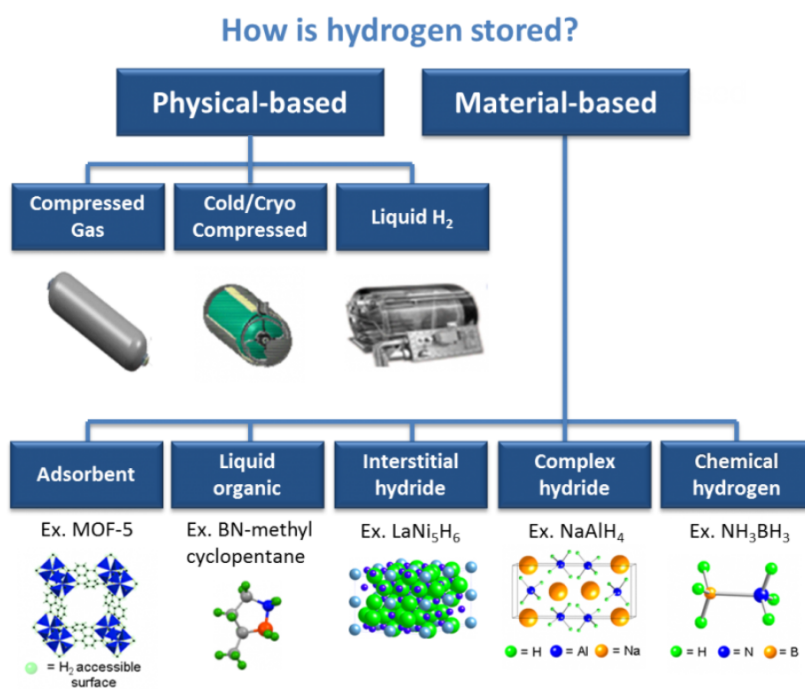


Figura 5: Principales métodos de almacenamiento de hidrógeno [7]

En este punto es importante diferenciar el tipo de almacenamiento en función de la aplicación que este vaya a tener. Los principales motivos para establecer esta diferencia son el peso y el volumen que supone cada técnica de almacenamiento, entre otros motivos, ya sea seguridad, viabilidad económica, etc. Es posible establecer dos categorías en función del emplazamiento del gas:

- Almacenamiento in situ
- Almacenamiento a bordo

y después, en función del método empleado para almacenar el hidrógeno:

- Hidrógeno líquido
- Hidrógeno gaseoso en tanques de alta presión
- Hidrógeno gaseoso en materiales porosos

Almacenamiento in situ: Surge con el objetivo de realizar aplicaciones estacionarias y normalmente se utiliza para generar energía en el mismo lugar. No obstante, también resultan otras aplicaciones como pueden ser zonas de repostaje para vehículos propulsados por hidrógeno.

Almacenamiento a bordo: Como su propio nombre indica, consiste en el transporte de hidrógeno a bordo de vehículos, ya sea para el transporte de mercancías, vehículos personales o para ser usado como combustible.

En cuanto a la elección de la forma de almacenamiento, esta dependerá del uso que se le quiera dar. Los principales métodos son los siguientes:

3.1. El almacenamiento del hidrógeno en estado líquido

El almacenamiento del hidrógeno en estado líquido LH_2 . Es uno de los métodos empleados en el almacenamiento in situ. Se basa en el licuado del hidrógeno en tanques criogénicos a temperaturas inferiores a $20.28K$. La tecnología actual de este tipo de tanques continúa en desarrollo ya que, a día de hoy este tipo de tanques presentan pérdidas de alrededor del 1 % diario por difusión de las moléculas de H_2 , aumentando el peligro de explosión. De igual manera, un gran inconveniente de este método es el gran aporte energético necesario para el licuado del gas mediante el sistema de Linde-Hampson [21][22][23] con enfriamiento previo. A su vez, se añade la energía necesaria para mantenerlo por debajo de la temperatura previamente mencionada. El sistema está compuesto por un compresor, un cambiador de calor, una válvula de expansión y un depósito para el gas licuado. El gas de aporte entra al sistema a través del compresor, previamente enfriado con nitrógeno líquido, donde se le aplica trabajo y calor. Tras el compresor el gas se encuentra comprimido y a temperatura ambiente. A continuación, el gas pasa por un intercambiador de calor donde se enfría, y justo después, el gas frío y comprimido se expande a través de una válvula hasta la presión ambiente, enfriándose aún más gracias al efecto de Joule-Thomson. Finalmente, pasa a la cámara de licuación, donde parte del gas entra en un estado de líquido saturado y se extrae. Un esquema de funcionamiento se muestra en la figura 6:

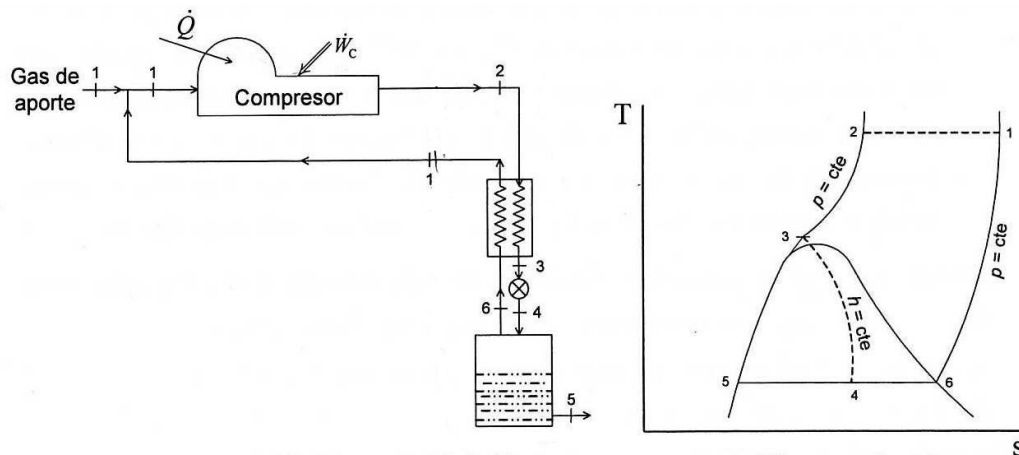


Figura 6: Esquema del sistema simple de Linde-Hampson y diagrama T-S del proceso, donde T es temperatura y S entropía

Resulta necesario destacar que el hidrógeno presenta dos configuraciones en función de la orientación de los espines de los electrones:

- $I=0$ (antiparalelo), denominadas moléculas de para-hidrógeno
- $I=1$ (paralelo), moléculas de orto-hidrógeno

La combinación de los dos espines electrónicos solo conduce a un estado de enlace si los espines electrónicos son antiparalelos. La función de onda de la molécula tiene que ser antisimétrica [9]. Aproximadamente a temperaturas normales, el hidrógeno contiene un 25 % de para-hidrógeno y el restante de orto-hidrógeno. Es por ello por lo que resulta necesario añadir un paso más para que todas las moléculas puedan dar lugar a enlaces (formando así el líquido)

3.2. Almacenamiento de hidrógeno en tanques de alta presión

Es la forma de almacenamiento más extendida y con mayor viabilidad tecnológica. Los más comunes consisten en la compresión del gas en cilindros de alta presión con un valor medio de 20 MPa. No obstante, Existen cilindros ligeros compuestos diseñados recientemente que pueden llegar a aguantar presiones de hasta 80 MPa y, por lo tanto, el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg m^{-3} , aproximadamente la mitad que en su forma líquida en el punto de ebullición normal, aumentando muchísimo la capacidad de almacenamiento. A medida que aumenta la presión, la densidad gravimétrica del hidrógeno disminuye debido al aumento del grosor de las paredes del tanque. Dicha magnitud cumple la ecuación

$$\frac{d_w}{d_o} = \frac{\Delta p}{2\sigma_v + \Delta p} \quad (3)$$

donde d_w es el espesor de la pared, d_o el diámetro exterior del cilindro, Δp la sobrepresión y σ_v la resistencia a la tracción del material.

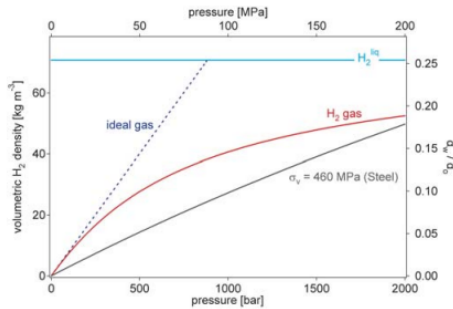


Figura 7: Densidad volumétrica del hidrógeno comprimido en función de la presión, incluyendo la tendencia real e ideal del gas. La relación entre el espesor de la pared y el diámetro exterior del cilindro de presión se muestra en el lado derecho para el acero con una resistencia a la tracción de 460 MPa. [9]

La figura 7 presenta la densidad del volumen en función de la presión. Observamos cómo ésta aumenta con la presión hasta un máximo de unos 1000 bar, dependiendo del material utilizado en el tanque cilíndrico. Como puede apreciarse, dicho método es muy útil también para almacenamiento de a bordo en vehículos grandes, como por ejemplo camiones, autobuses, etc.

Otro tipo de sistemas novedosos de almacenamiento estacionario a gran escala están comenzando a emplearse. Tales como la reutilización de estructuras geológicas como cavernas de sal, antiguos acuíferos y yacimientos de gas natural. Estas estructuras permiten el confinamiento de grandes cantidades de gas a presiones más moderadas y con un coste muy inferior.

3.3. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos porosos

Es el método más prometedor para el almacenamiento a bordo aplicado a motores de pila de hidrógeno y consiste en el objetivo del presente trabajo. Una manera de evitar todos los inconvenientes relacionados con las técnicas previamente expuestas es el aprovechamiento de la capacidad de adsorción y desorción de materiales sólidos porosos. Es importante diferenciar entre la adsorción y la absorción. La primera es resultado de la retención de las moléculas del gas en la superficie del material adsorbente

mientras que la segunda supone una adsorción del gas en la estructura interna del material en cuestión. Se distinguen dos mecanismos distintos para el almacenamiento de estos gases en materiales sólidos.

- **Quimisorción:** Proceso mediante el cual las moléculas de hidrógeno se disocian para ser adsorbidas por el material mediante la creación de enlaces químicos fuertes. Dicha técnica ya es empleada en los denominados hidruros metálicos para el almacenamiento de hidrógeno en diversos materiales (hierro, manganeso, titanio, magnesio, etc.). El propio proceso implica la necesidad de romper enlaces posteriormente para la liberación del hidrógeno acumulado (por lo que no se conserva su configuración electrónica inicial). Dado que este tipo de procesos son reversibles en determinadas condiciones de temperatura y presión, la carga y descarga del gas en estas celdas es prácticamente ilimitada y un gran método para el almacenamiento en transporte. Si bien se logra una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno que en su estado gaseoso, los metales empleados ya constan de un peso considerable, que en función del uso podrá o no ser aplicable.
- **Fisisorción:** Este método sucede en materiales sólidos porosos en los que el hidrógeno se adsorbe molecularmente sobre la superficie por medio de fuerzas de Van der Waals (VdW). Es una unión mucho más débil que la anterior y sin roturas ni creaciones de nuevos enlaces ya que la energía de la unión no es lo suficientemente fuerte como para romperlos. Esta adsorción física se lleva a cabo en multicapas en las que solo la primera sufre la fuerza de VdW mientras que el resto son constituidas por moléculas de gas libre que quedan adheridas exclusivamente por el efecto de la presión.

Existen muchos materiales prometedores para este tipo de almacenamiento, como los carbonos-
s. En este sentido, dado que la fisisorción depende directamente de la superficie expuesta, los MOFs (Metal-Organic Frameworks) se presentan como uno de los mejores candidatos para este mecanismo de almacenamiento, siendo los objetos de estudio de este trabajo. La variabilidad de los mismos permite prácticamente la creación de materiales con tamaños de poro a elección así como con los iones metálicos/clústeres que se requieran (una explicación más detallada se dará posteriormente en la sección de MOFs). No obstante, es necesario recalcar que un mayor tamaño de poro no se traduce en una mayor capacidad de almacenamiento ya que pueden formarse espacios vacíos dentro del material, por lo que su capacidad volumétrica se verá disminuida.

3.3.1. Definiciones de las magnitudes relacionadas con el almacenamiento de gases en sólidos porosos

Las magnitudes empleadas para la medición de la capacidad de almacenamiento de gases en materiales sólidos son dos:

Capacidad gravimétrica a presión P y temperatura T , dada por el cociente entre la masa de gas adsorbida y la masa total del sistema

$$g_c = \frac{m_g(P, T)}{m_m + m_g(P, T)} \quad (4)$$

y la capacidad volumétrica a presión P y temperatura T , definida por el cociente entre la masa del gas y el volumen del sistema, lo cual resulta en la densidad de gas adsorbida

$$v_c = \frac{m_g(P, T)}{V_s} \quad (5)$$

Dado que la orientación de este trabajo es para la aplicación en motores de pila, tomaremos valores utilizables de $m_g(P, T)$ tanto para la capacidad gravimétrica como para la volumétrica en este tipo de dispositivos. No todo el hidrógeno almacenado será desorbido ya que el propio mecanismo funciona por diferencias de presiones y este tiene una presión mínima ('depletion pressure' o 'backpressure') a

partir de la cual ya no se sigue extrayendo hidrógeno del sólido. En este trabajo, la presión mínima es 0.5 MPa y $m_g(P, T)$ es una diferencia entre las masas totales de gas almacenadas a una presión P y a una presión de 0.5 MPa, a la misma temperatura T , de forma que:

$$m_g(P, T) = m_{total_g}(P, T) - m_{total_g}(0.5 MPa, T) \quad (6)$$

4. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Los MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) desarrollados desde 1999, se basan en interacciones de coordinación de unidades de construcción secundarias inorgánicas combinándose con múltiples enlaces orgánicos. Se componen de un centro metálico con ligaduras orgánicas. Desde la síntesis de estos, este tipo de materiales ha suscitado un gran interés dentro de la comunidad científica dada su altísima porosidad (llegando hasta un 90 % de volumen libre) con enormes áreas de superficie interna (superando los $6000 m^2/g$) [4]. Teniendo en cuenta estas propiedades extraordinarias junto con el alto grado de variabilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos de sus estructuras, convierten a estos tipos de materiales en un objeto de sumo interés para la aplicación de energías limpias. El objeto de estudio de este trabajo, el almacenamiento de hidrógeno (también aplicable al metano) no es el único uso posible. Sus altas capacidades de adsorción permiten usar dichos materiales en diversos procesos de separación y continúan encontrándose aplicaciones adicionales, por ejemplo, para membranas, dispositivos de película delgada, catálisis e imágenes biomédicas, lo cual hace que la importancia del estudio de los mismos se multiplique.

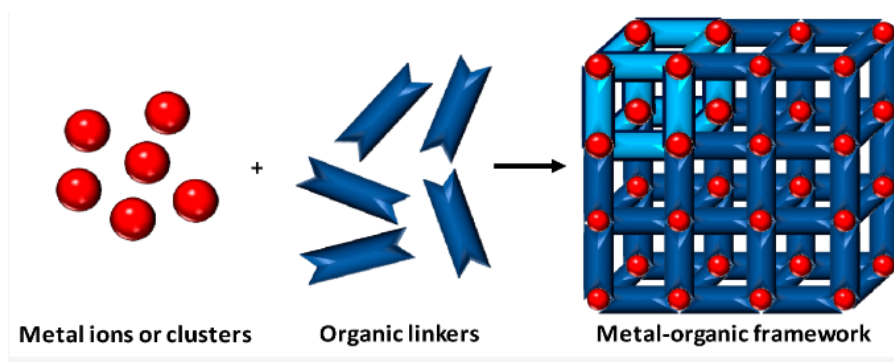


Figura 8: Estructura de un MOF, UMS a la izquierda y ligandos orgánicos a la derecha [5]

Las unidades inorgánicas son las encargadas de interaccionar con las partículas que se pretenden adsorber, ya sea hidrógeno, metano, etc. Los ligandos orgánicos dotan de estructura porosa característica a la vez que mantienen unido al material. Esta configuración permite obtener una infinitud de MOFs con tamaños de poro ajustables así como sus propiedades de superficie interna en función de si cambiamos el ligando orgánico o el centro metálico respectivamente. Hasta hace 4 años ya se habían sintetizado cerca de 90.000 MOFs y predicho alrededor de 500.000 [6]. El tamaño de poro es un parámetro esencial en función de las partículas que se quieran adsorber, necesitando un mayor tamaño a mayor dimensión tengan las partículas y menor si lo buscado es un efecto de encapsulamiento. Otra característica muy importante de los MOFs es la interpenetración de estructuras, ciertos MOFs con disposiciones menos densas presentan dos o más estructuras físicamente entrelazadas sin enlaces químicos entre ellas. Este hecho consigue maximizar la superficie expuesta, que aumenta su utilidad en ciertas aplicaciones.

La base de datos empleada en la presente investigación es la base de acceso abierto 'Cambridge Crystallographic Data Center' (CCDC). No obstante, existen otros organismos encargados de la recopilación y caracterización como puede ser la 'International Union of Pure and Applied Chemistry' (IUPAC), categorizando los materiales en función de su capacidad de adsorción hasta la saturación.

4.1. Moldova Research Team (MOF-MRTs)

El sujeto de estudio del presente trabajo son los cuatro MOF-MRTs (a partir de ahora, simplemente MRTs) recientemente sintetizados por un grupo de investigación de Moldavia. En esta subsección, se realizará una descripción estructural muy resumida de los materiales a estudiar. El resto de datos empleados en la simulación (distancias entre átomos, distancias interplanares, etc.) pueden consultarse en [1].

La fórmula química del **MRT-1** es la siguiente:

$$\{[Zn - (bpd\text{c})(3 - bpmhz)]1,5(dm\text{f})\}_n \quad (7)$$

donde Zn es Zinc, bpd_c es ácido bifenil-4-4'-dicarboxílico y 3-bpmhz es 1,2-bis(1-(piridin-3-il)etiliden)hidrazina. y dm_f un disolvente Dimetilformamida

Este presenta una topología de red diamantoide cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$. El átomo de nodo metálico (Zn(II)) adopta una geometría de coordinación tetraédrica N_2O_2 que va desde los ligandos bpd_c y 3-bpmhz con puente monodentado que muestra una triple interpenetración. La estructura del material, puede verse en la figura 9

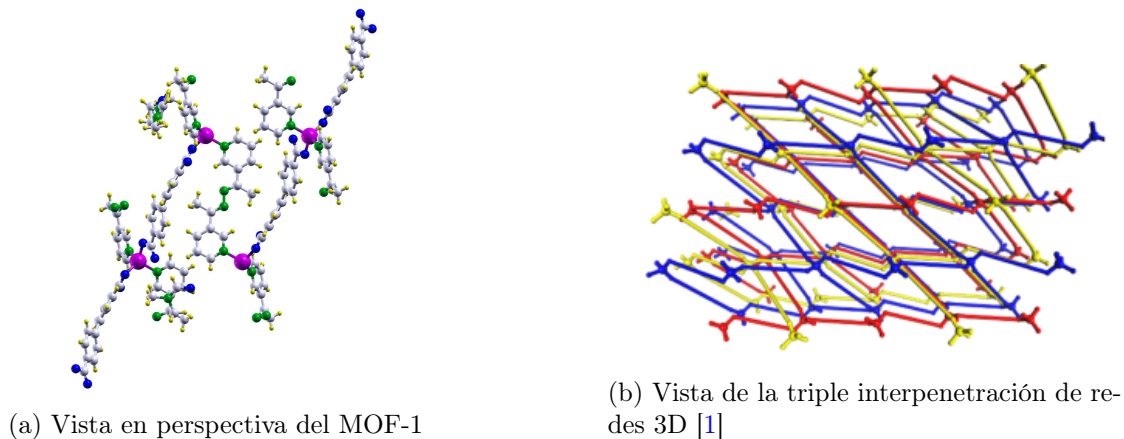


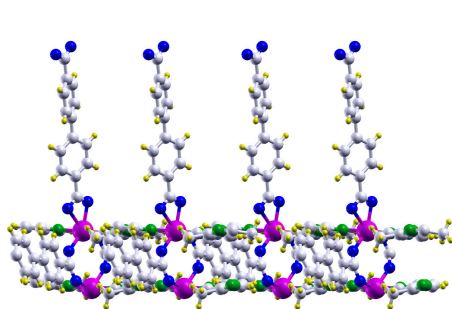
Figura 9: Estructura del MOF-1

Para el **MRT-2** tenemos:

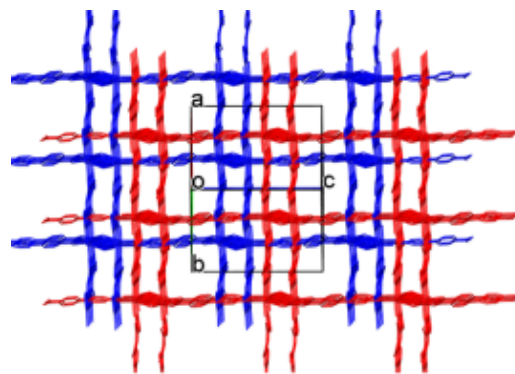
$$\{[Zn(bpd\text{c})(3 - bpmhz)](dm\text{f})0,5(Py)\}_n \quad (8)$$

donde Py es Piridina, y el resto ya mencionados.

Este, al igual que MOF-3 y MOF-4, presenta una serie reticular de redes cúbicas primitivas (pcu de sus siglas en inglés) que se originan a partir de unidades de construcción secundarias $[M_2(CO_2)_4]$ donde M es Zn y Cd. En ellas, las capas de coordinación metal-carboxilato están interconectadas por pilares dobles de azina y la estructura general revela interpenetraciones dobles de estructuras (Figura 10)



(a) Vista en perspectiva del MOF-2



(b) Vista de la doble interpenetración de redes 3D [1]

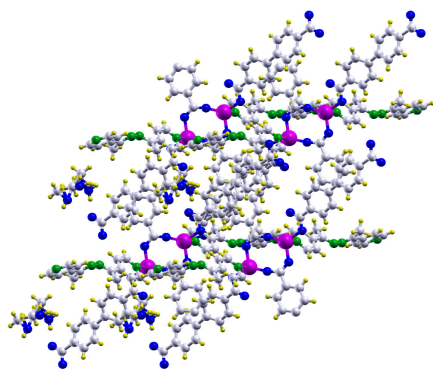
Figura 10: Estructura del MOF-2

En cuanto al **MOF-3**:

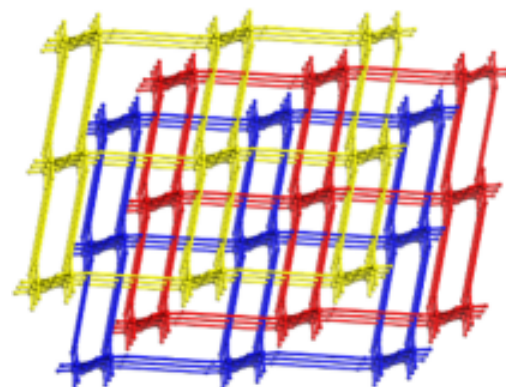
$$\{[Zn(bpdz)(4-bpmhz)](MeOH)0,5(H_2O)\}_n \quad (9)$$

donde MeOH es metanol, H_2O es agua y 4-bpmhz es 1,2-bis(1-(piridin-4-yl)-etiliden)hidrazina. El resto de componentes ya se han mencionado

La estructura de red es igual al MOF-2 con la diferencia de que este revela una interpenetración de redes triple (Figura 11)



(a) Vista en perspectiva del MOF-3



(b) Vista de la triple interpenetración de redes 3D [1]

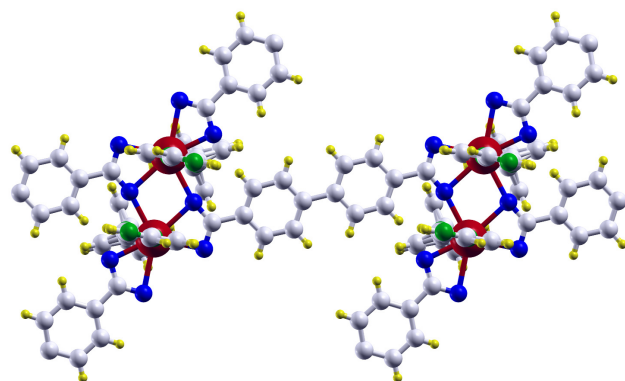
Figura 11: Estructura del MOF-3

Y finalmente el **MOF-4**:

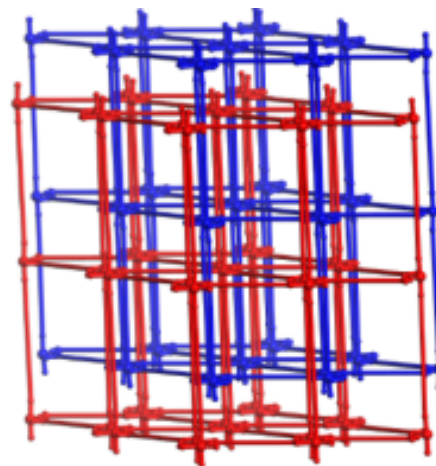
$$\{[Cd(bpdz)(bda4bPy)]2,5(dm f)\}_n \quad (10)$$

donde bda4bPy es N^1, N^4 -bis(piridin-4-ilmetileno)- benceno-1,4-diamina

Como ya se mencionó, la red es igual al MOF-2 y también presenta una doble interpenetración de redes. Dado que estos materiales son muy semejantes estructuralmente, cambiando únicamente el núcleo metálico de Zn por Cd, se esperaran resultados muy similares en las simulaciones (Figura 12)



(a) Vista en perspectiva del MOF-4



(b) Vista de la triple interpenetración de redes 3D [1]

Figura 12: Estructura del MOF-4

5. Método Monte Carlo-Metrópolis

El algoritmo Metrópolis-Hastings [17] es un caso particular del método Monte Carlo basado en cadenas de Markov con el objetivo de obtener una secuencia de muestras aleatorias a partir de la distribución de probabilidad cuyo muestreo directo resulta muy difícil. Este tipo de algoritmos en cadenas de Markov son especialmente útiles en el muestreo de distribuciones multidimensionales, sobretodo si el número de dimensiones es alto, lo cual resulta muy conveniente para el objetivo del presente trabajo.

La implementación del método a la presente elaboración consiste en la simulación del número de moléculas de hidrógeno junto con sus posiciones que se ven adsorbidas o no en el interior de los poros de los MOF-MRTs seleccionados. Estas simulaciones se llevarán a cabo a volumen, temperatura y presión constantes, por lo que se estará trabajando dentro del conjunto macrocanónico μVT . Es lo que se conoce como simulaciones GCMC (Grand Canonical Monte Carlo). Cada configuración estará caracterizada por su conjunto de coordenadas cartesianas (x_n, y_n, z_n) que dan cuenta de las posiciones de las N moléculas de hidrógeno que intervienen en cada simulación. Para cada iteración, se establecerá una nueva configuración en base al criterio de Metrópolis. Las cadenas de Markov son realmente útiles en este sentido pues las nuevas posiciones de las N moléculas dependerán exclusivamente de las inmediatamente anteriores $r_n(r_{n-1})$. De esta forma, dada una probabilidad de transición, que sólo depende del estado del sistema en el instante dado, permite alcanzar la convergencia del mismo hacia el equilibrio.

Como se mencionó en la sección 4, hemos obtenido todas las posiciones de los átomos constituyentes de cada uno de los MOFs de la base de datos CCDC. Una vez conocida la estructura tridimensional del material a estudiar, establecemos configuraciones aleatorias para cada una de las N moléculas de hidrógeno. En cada iteración, en función de las probabilidades establecidas como condiciones iniciales (y constantes durante el proceso) se modificarán el número de moléculas presentes, aumentando, disminuyendo o manteniéndolo igual.

Es necesario mencionar que las probabilidades de añadir o eliminar una molécula deben de ser iguales, de forma que el sistema sea reversible y no haya ningún prejuicio inicial. Este cálculo de probabilidades proviene de aplicar el método de balance detallado [25]. Además, se añade una cota superior N_{max} en el número de moléculas, de forma que si se alcanza dicho límite, en la siguiente

iteración sólo será posible eliminar una molécula o modificar la posición de otras. Este límite se establece con el objetivo de evitar errores relacionados con las dimensiones de las distintas configuraciones. Todas las coordenadas y el resto de parámetros vectoriales se definen con una dimensión igual a N_{max} de forma que nunca pueda ser superado. Acceder a una configuración mayor a N_{max} devolvería un error, ya que se superaría la dimensión del array. Dicho valor se estima con la ecuación ideal de estado multiplicada por un factor de seguridad que de margen suficiente para que no se alcance:

$$N_{max} = 2 \frac{PV}{k_B T} \quad (11)$$

Será necesaria una cantidad muy elevada de iteraciones, de forma que pueda lograrse la convergencia de la propiedad a estudio, es decir, llegar al equilibrio. Esta será calculada como el promedio de dicha propiedad desde una cierta iteración hasta la iteración máxima. El número máximo de iteraciones empleado en el presente trabajo es de 10^7 .

5.1. Algoritmo empleado y y criterio de Metrópolis

Antes de comenzar las simulaciones, será necesario calcular la energía potencial de la configuración inicial $V(0)$, donde el número inicial de moléculas $N(0)$ se lee del fichero de entrada.

Se establece el número máximo de iteraciones (en este caso 10^7 siempre). Para cada iteración hay tres sucesos posibles, cada uno con una probabilidad constante asociada a lo largo de toda la simulación:

- Modificar la posición de ciertas moléculas, con $P(\text{movermolécula}) = 0.2$
- Aumentar el número total de moléculas en 1, con $P = 0.4$
- Reducir el número total de moléculas en 1, con $P = 0.4$

Para cada iteración, se realizan los siguientes pasos

1. Se genera un número aleatorio $rn1$ entre 0 y 1.
2. Si $rn1 \leq P(\text{movermolécula})$, el número total de moléculas se mantiene constante $N(i) = N(i-1)$ y se aplica el criterio de Metrópolis para la viabilidad del cambio aleatorio de posición:
 - a) En primer lugar se realiza una configuración de prueba. Se seleccionan $m \leq N$ moléculas aleatoriamente cuya posición se va a modificar. El cambio de posición de la molécula j viene dado por:

$$\begin{aligned} x_{trial}(j) &= x(j) + rd_{max} \sin(t\pi) \cos(2p\pi) \\ y_{trial}(j) &= y(j) + rd_{max} \sin(t\pi) \cos(2p\pi) \\ z_{trial}(j) &= z(j) + rd_{max} \sin(t\pi) \cos(2p\pi) \end{aligned}$$

donde r, t y p son números generados aleatoriamente en $[0,1]$ y d_{max} es la distancia máxima que puede recorrer la molécula desde su posición original en 1 iteración, dado como parámetro de entrada en las condiciones de la simulación. Lógicamente, las moléculas no seleccionadas no cambian de posición

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

- b) Se calcula la energía potencial de la configuración de prueba V_{trial} usando las nuevas coordenadas $x_{trial}, y_{trial}, z_{trial}$.
- c) Se analiza la variación del potencial $\Delta V = V_{trial} - V_{i-1}$
- d) El criterio de Metrópolis que se aplica en este punto para mantener las coordenadas de prueba de las moléculas o dejar las posiciones inalteradas consiste en:
 - Si $\Delta V < 0$, aceptamos la configuración de prueba y se fija $V_i = V_{trial}$.
 - Si $\Delta > 0$, se genera de nuevo un número aleatorio $rn2$ entre 0 y 1 y se calcula la probabilidad de que el estado ocupe la posición de prueba i mediante el cociente de las funciones de partición de cada estado en el conjunto canónico (ya que en este caso N es constante)

$$Z = e^{\frac{-E}{k_B T}}; \quad P = \frac{Z_i}{Z_{i-1}} = e^{\frac{-\Delta V}{k_B T}} \quad (12)$$

y se particularizan dos casos de nuevo:

- si $rn2 \leq P$, se acepta la configuración de prueba y $V_i = V_{trial}$.
 - Si $rn2 > P$, se rechaza la configuración de prueba y $V_i = V_{i-1}$
3. Si $rn1 > P(movermolecula)$, el número total de moléculas será modificado. Se procede a generar otro número aleatorio $rn3$ de nuevo entre 0 y 1.

- a) Para $rn3 < 0,5$, se inicia el proceso de eliminar una partícula. Con este fin, se genera un número aleatorio entre 1 y N_{old} , rn , siendo $N_{old} = N_{i-1}$, de forma que se elimina la molécula asociada a la etiqueta rn y se calcula la energía de la configuración de prueba:

$$V_{trial} = E(N_{old} - 1) \quad (13)$$

donde

$$V_{old} = V_{i-1} = E(N_{old}) \quad (14)$$

Recordando que ahora N deja de ser constante, la probabilidad del proceso viene asociada a la función de partición del conjunto macrocanónico de la siguiente forma:

$$P = \min(1.0, f e^{-\beta(-\mu + E(N_{old}-1) - E(N_{old}))}) \quad (15)$$

con

$$f = \frac{N_{old} \lambda^3}{V} \quad (16)$$

siendo λ la longitud de onda térmica de De Broglie $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi k_B T m}}$. Se genera de nuevo otro número aleatorio $rn4$ entre 0 y 1 y se aplica un criterio análogo a los anteriores:

- Para $rn4 < P$, se acepta la configuración de prueba, eliminando la partícula correspondiente a la etiqueta rn y se fija $N(i) = N(i-1) - 1$ y $V_i = V_{trial} = E(N_{old} - 1)$.
 - Para $rn4 \geq P$, se rechaza la configuración de prueba y $N(i) = N(i-1)$ y $V_i = V_{old} = E(N_{old})$.
- b) Si $rn3 > 0,5$, se inicia el proceso contrario al anterior, intentando añadir una molécula. Procedimiento análogo al previo, generamos un número rn aleatorio entre 1 y N_{old} donde ahora la energía de prueba pasará a tener una molécula más en lugar de una menos:

$$V_{trial} = E(N_{old} + 1) \quad (17)$$

donde

$$V_{old} = V_{i-1} = E(N_{old}) \quad (18)$$

Lo mismo para la probabilidad, aunque ahora el parámetro f se invierte:

$$P = \min(1.0, f e^{-\beta(-\mu + E(N_{old}+1) - E(N_{old}))}) \quad (19)$$

con

$$f = \frac{V}{\lambda^3(N_{old} + 1)} \quad (20)$$

y el criterio de probabilidades es igual al anterior:

- Para $rn5 < P$, se acepta la configuración de prueba y se fija $N(i) = N(i - 1) + 1$ y $V_i = V_{trial} = E(N_{old} + 1)$.
- Para $rn5 \geq P$, se rechaza la configuración de prueba y se mantiene en el estado previo $N(i) = N(i - 1)$ y $V_i = V_{old} = E(N_{old})$.

4. Finalmente, se calcula la propiedad buscada y se guarda el valor obtenido.

En este caso concreto, las propiedades a calcular son la capacidad gravimétrica y volumétrica utilizables en el motor de pila de hidrógeno (que no es más que calcular el valor total de las capacidades y restarles el valor estandarizado que se quedará dentro del material poroso, $m_g(0,5MPa, T)$). Cabe destacar que la propiedad o magnitud A no se calcula en cada una de las iteraciones ya que en las primeras el sistema no se encuentra en equilibrio y las magnitudes asociadas al mismo son muy volátiles. A medida que se van realizando iteraciones, los valores de las magnitudes asociadas oscilan en torno a un valor promedio. Será a partir de este punto cuando comiencen a tenerse en cuenta para el cálculo del valor promedio. En la práctica, sucede cuando el $V(i)$ del sistema alcanza el equilibrio, es decir, cuando las oscilaciones de $V(i)$ en torno a $\langle V \rangle$ son menores o iguales a un cierto valor numérico denominado 'tolerance' $\sigma \leq tolerance$, donde σ es la desviación estándar de la energía potencial en la interacción i -ésima

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V(i) - \langle V \rangle)^2}{n}} \quad (21)$$

Con el objetivo de minimizar las correlaciones entre las iteraciones derivadas de la condición de las cadenas de Markov y minimizar el tiempo de computación (ya que el número de iteraciones es muy elevado), el valor promedio de la magnitud buscada se calcula en las iteraciones $i, i+j, i+2j$, de forma que:

$$\langle A \rangle = \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{A(i + kj)}{n} \quad (22)$$

5.2. Parámetros esenciales

El código de la simulación acepta una gran cantidad de parámetros de entrada, tales como la forma de la red del material, el gas que se introduce, de qué manera se expande el material (si es unidimensional, bidimensional, etc.), la forma del potencial implicado, correcciones cuánticas, distintas ecuaciones de estado, número de iteraciones, etc. En esta subsección, se definen varios parámetros empleados en la simulación: el tipo de potencial utilizado, los métodos de cálculo aplicados y la ecuación de estado que rige al gas.

5.2.1. Energía potencial: potencial de Lennard-Jones

El potencial empleado para modelar las interacciones entre las moléculas de hidrógeno y los átomos constituyentes de cada MOF-MRT será el de Lennard-Jones [18], muy utilizado para la caracterización del comportamiento de gases reales. Dicho potencial toma la forma:

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (23)$$

Es posible calcular la energía de interacción entre dos partículas constituido por una parte atractiva que actúa a medias/altas distancias debido a las fuerzas de Van Der Waals (VdW) y una repulsiva que aparece en cortas distancias dada por la repulsión de Pauli. Los parámetros σ y ϵ que aparecen en la ecuación dependen de las moléculas involucradas. σ indica la distancia a la que la interacción entre partículas es nula y ϵ es el valor mínimo de la curva del potencial. Dichos parámetros se calcularon mediante las reglas de combinación de Berthelot Good-Hope [19], expuestos en la tabla 1:

Interacción	$H - H_2$	$C - H_2$	$N - H_2$	$O - H_2$	$Zn - H_2$	$H_2 - H_2$	$Cd - H_2$
$\sigma/\text{\AA}$	2.908	3.190	3.135	3.001	1.721	2.970	2.832
ϵ/eV	0.001375	0.002628	0.003037	0.003451	0.004878	0.002870	0.000862

Tabla 1: Tabla de coeficientes del potencial Lennard-Jones

Se aplicaron a su vez correcciones cuánticas de Feynman-Hibbs [20] que introduce una corrección a la energía inversamente proporcional a T^4

5.2.2. Ecuación de estado

En este trabajo, el comportamiento del hidrógeno se rige por la ecuación de estado de 'Soave-Redlich-Kwong' (SRK) [24]. Consiste en una modificación de la ecuación original, que a su vez era una modificación de la ecuación de VdW, de Redlich.Kwong:

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a(T)\alpha}{\nu(\nu + b)} \quad (24)$$

donde P representa la presión, ν el volumen molar, T la temperatura y b es una constante relacionada con el volumen del átomo, no incluido en el volumen molar. α es un factor dependiente de la temperatura que toma valor 1 para la temperatura crítica y a es el parámetro modificado de la ecuación original. La modificación consiste en la suposición de dependencia con la temperatura del parámetro a original. A su vez se introduce el denominado factor acéntrico de Pitzer ω que da cuenta de la esfericidad de la molécula del gas. Las expresiones para los valores de todos estos parámetros se resumen a continuación:

$$\begin{aligned} a &= 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b &= 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \\ \alpha &= \left(1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \end{aligned}$$

Introduciendo los cambios de notación establecidos en [24]:

$$\begin{aligned}\nu &= z \frac{RT}{P} \\ A &= \frac{aP\alpha}{R^2T^2} \\ B &= \frac{bP}{RT}\end{aligned}$$

es posible reescribir la ecuación 24 como:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (25)$$

5.3. Potencial químico de la configuración

Considerando un sistema termodinámico abierto, de forma que pueda intercambiarse calor, trabajo y materia, escribimos la diferencial total para su energía interna en función de sus variables naturales $U = U(S, a_i, n_j)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i, n_j} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{S, n_j} da_i + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{a_i, S, n_{i \neq j}} dn_j \quad (26)$$

donde la parcial que acompaña a los diferenciales es variable conjugada asociada. En concreto, para dS da cuenta de la temperatura absoluta, para da_i se identifica con las fuerzas generalizadas A_i y el coeficiente de dn_j se denomina potencial químico y se denota por:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{a_i, S, n_{i \neq j}} = \mu_j \quad (27)$$

Esta variable, introducida por primera vez por J. Williard Gibbs en 1875, representa físicamente la variación de energía interna que se produce en un sistema al intercambiar 1 mol del componente j en condiciones adiabáticas, sin intercambio de energía en forma de trabajo ni intercambio de materia con otros componentes $i \neq j$. Expresamos entonces la ecuación de Gibbs sabiendo ya los coeficientes:

$$dU = TdS + \sum_i A_i da_i + \sum_j \mu_j dn_j \quad (28)$$

De esta se deduce que el potencial químico es una variable intensiva y representa el papel de una fuerza generalizada respecto de la interacción material y en número de moles.

En el caso que nos atañe, las variables μ , V y T permanecen constantes a lo largo de las simulaciones ya que nos encontramos en el conjunto macrocanónico. En una primera aproximación, hacemos uso de la expresión para el potencial químico de un gas ideal:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 P}{k_B T} \right) \quad (29)$$

con todos los términos ya conocidos. A esta expresión, se le introduce el coeficiente de fugacidad del gas $\phi = \frac{f}{P}$, siendo f la fugacidad del gas. Este expresa la presión parcial efectiva que reemplaza a la presión parcial mecánica en un cálculo preciso de la constante de equilibrio químico. De esta forma, es posible modelar el comportamiento de un gas real simplemente introduciendo un nuevo factor a la ecuación ideal 29. La definición de potencial químico para sistemas a T constante es:

$$d\mu = \nu dT = \frac{RT}{P} dP \rightarrow d\mu = RT d \ln f \quad (30)$$

mediante esta corrección se obtiene la nueva expresión empleada en las simulaciones:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 P \phi}{k_B T} \right) \quad (31)$$

El coeficiente de fugacidad del gas se obtiene de la solución de la siguiente expresión, derivada de la ecuación de estado SRK [24]

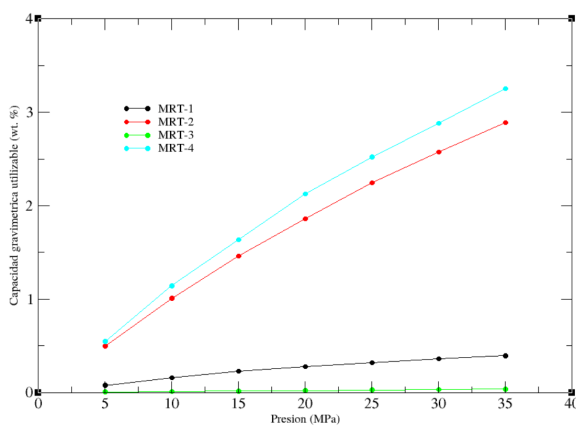
$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (32)$$

6. Presentación y evaluación de los resultados de las simulaciones

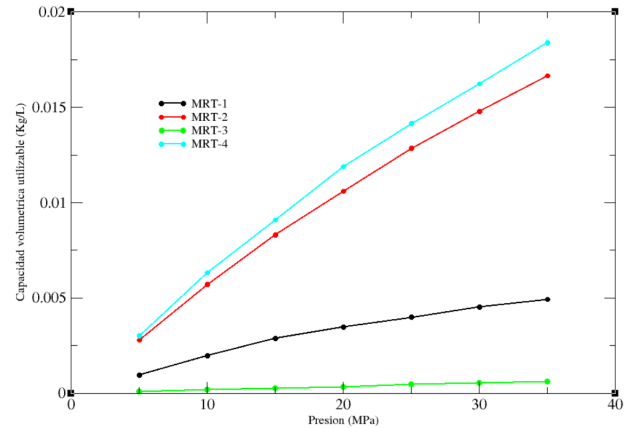
Para el estudio de los cuatro MRTs, se llevaron a cabo simulaciones entre 0.5 y 35 MPa a una temperatura constante de 298.15 K. En la tabla 2 se muestran las capacidades gravimétricas y volumétricas utilizables en función de la presión para los cuatro MOF-MRTs estudiados.

	MRT-1		MRT-2		MRT-3		MRT-4	
P(MPa)	gc (wt)	Vc (kg/L)	gc (wt)	Vc (kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
0.5	0.002039	0.000026	0.001667	0.000009	0.000070	0.000001	0.001684	0.000009
5	0.075981	0.000950	0.496643	0.002794	0.006175	0.000104	0.546842	0.003008
10	0.157509	0.001972	1.008594	0.005702	0.011478	0.000193	1.143866	0.006330
15	0.229537	0.002876	1.462290	0.008305	0.015768	0.000266	1.634744	0.009091
20	0.276853	0.003471	1.858975	0.010600	0.020651	0.000348	2.126173	0.011884
25	0.318436	0.003994	2.243964	0.012846	0.028184	0.000475	2.520763	0.014146
30	0.360612	0.004524	2.573889	0.014784	0.032926	0.000555	2.882122	0.016234
35	0.392908	0.004931	2.889705	0.016652	0.037111	0.000626	3.253005	0.018392

Tabla 2: Capacidades gravimétricas y volumétricas de los 4 MRTs a presiones entre 0.5 y 25 MPa



(a) Capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión



(b) Capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 13: Capacidades de almacenamiento de H_2 de los 4 MOF-MRTs

Curiosamente, las curvas se muestran relativamente lineales cuando lo común es que a altas presiones la curva se estabilice en un valor concreto de capacidad alcanzando la saturación. Esto puede deberse a que el sistema tenga todavía capas accesibles para la acumulación de mayor cantidad de

hidrógeno. Además, se aprecia que tanto el MRT-2 como el MRT-4 tienen valores ampliamente superiores a los mostrados por los otros dos MRT restantes. Las aplicaciones interesantes en este ámbito de estudio vendrán dadas por los materiales 2 y 4. No obstante, es interesante y resulta necesario comparar los valores obtenidos de todos ellos con MOFs similares en función de varios parámetros estructurales y comprobar si alguno de estos es directamente causante de la capacidad de almacenamiento de H_2 .

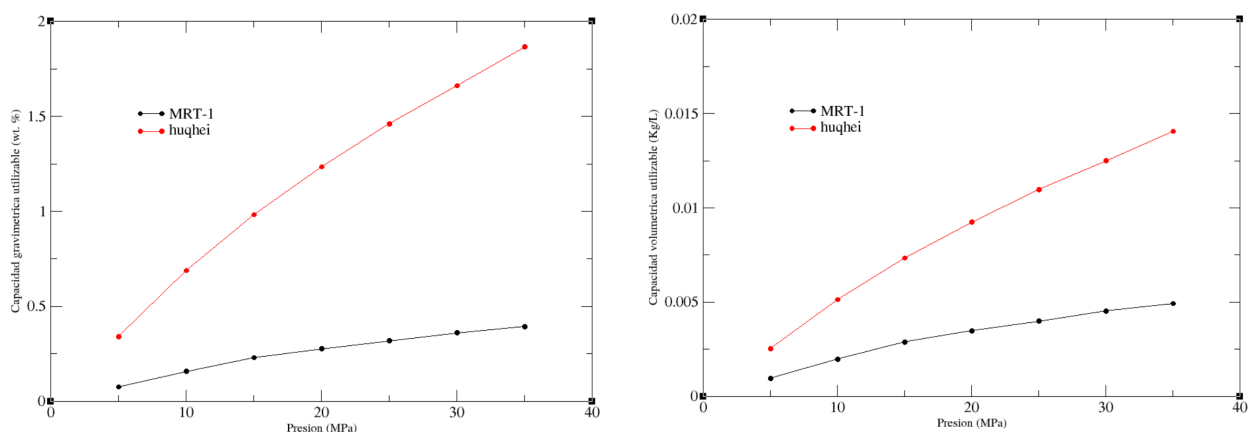
6.1. Comparativa con MOFs similares de la base de datos CCDC

Si bien el objetivo principal de este trabajo es estudiar las capacidades gravimétricas y volumétricas de los MRTs, resulta necesario realizar comparaciones con MOFs tradicionales en función de diversos parámetros. La importancia de esta comparación radica en la búsqueda de una ley empírica capaz de predecir las capacidades de almacenamiento de los materiales porosos sabiendo únicamente los parámetros químicos y estructurales. De esta forma, podría diseñarse un material optimizado para este uso concreto.

Se realiza una búsqueda de materiales análogos en la base de datos CCDC cribando primero en función del ratio Carbono / (metal predominante en el material). Se efectúan simulaciones de prueba a 0.5 y 25 MPa y se busca el que mayores valores de capacidad gravimétrica (gc) y volumétrica (vc) tenga. Este análisis se hace por separado, es decir, si un análogo presenta el mayor valor de gc pero es otro el que tiene el vc más elevado, se seleccionan ambos para el estudio. Una vez seleccionados se realizan las simulaciones a las mismas presiones que los MRTs y se comparan. El segundo cribado se realiza en función de la porosidad y densidad de los MRTs y se procede de manera análoga que en la comparación previa. Todas las tablas se recogen en los anexos A1 y A2.

6.1.1. Ratio C/X

Para el MRT-1:



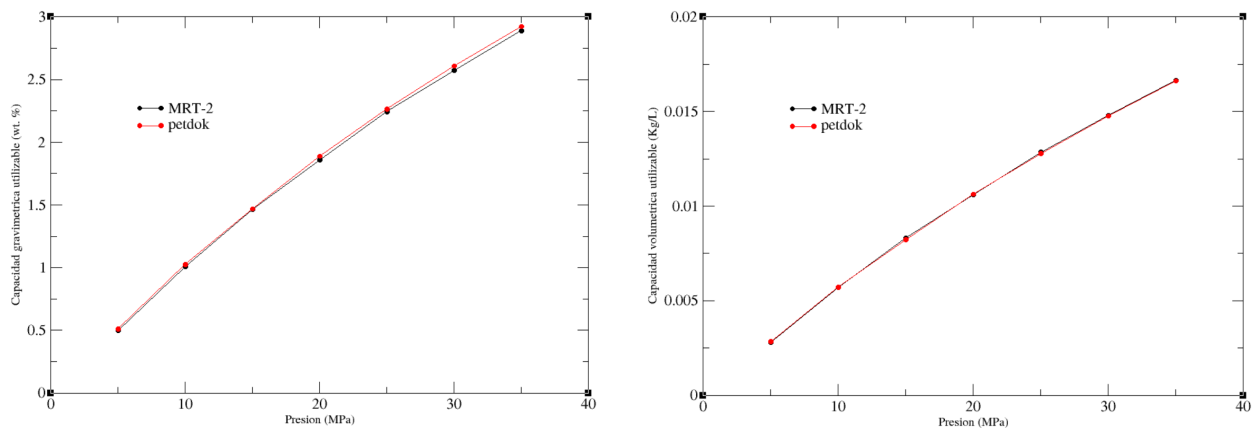
(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión (b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 14: Comparación entre el MRT-1 y su análogo (en ratio) huqhei de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

Puede verse fácilmente como aparentemente este parámetro no guarda ninguna relación con la capacidad de almacenamiento ya que los valores obtenidos para el MRT-1 y su análogo distan mucho entre ellos. El material análogo tiene mayor capacidad de almacenamiento. Tal y como puede verse en la tabla 11, la porosidad del MRT-1 es muy baja en comparación con la de su análogo. Ya se mencionó en la sección 4 que tanto la porosidad como el tamaño del poro juegan un papel muy importante a la hora de almacenar el hidrógeno, por lo que es posible que aunque exista cierta correlación por el ratio

de C/metal, esta se puede estar viendo opacada por esta diferencia en la porosidad.

Para el MRT-2:

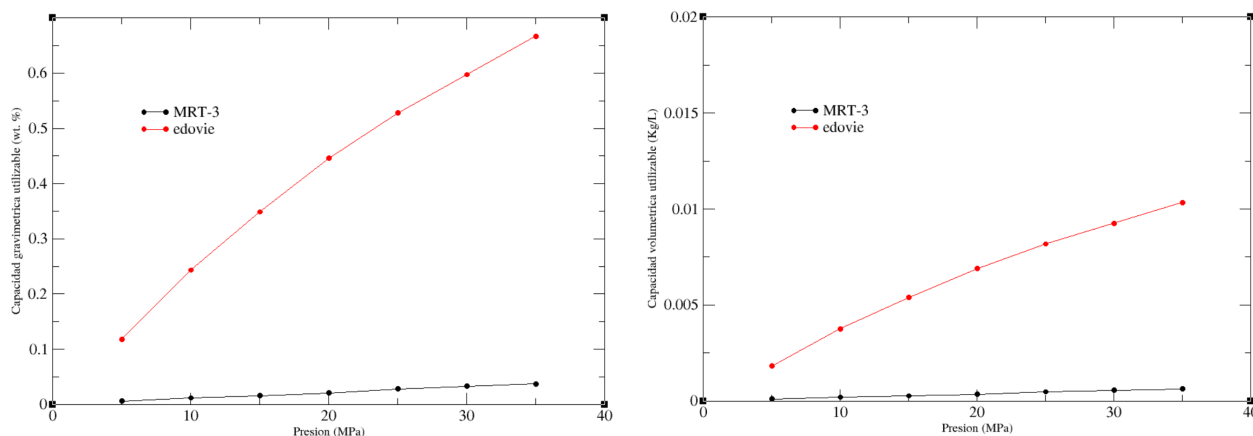


(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión (b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 15: Comparación entre el MRT-2 y su análogo (en ratio) petdok de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

Se aprecia una gran coincidencia de valores entre ambos materiales. No obstante si bien el ratio de ambos es prácticamente idéntico, en la tabla 12 es posible percatarse de que también son semejantes tanto en densidad, como en porosidad y en tamaño de poro por lo que prácticamente se comportan como materiales iguales.

Para el MRT-3:

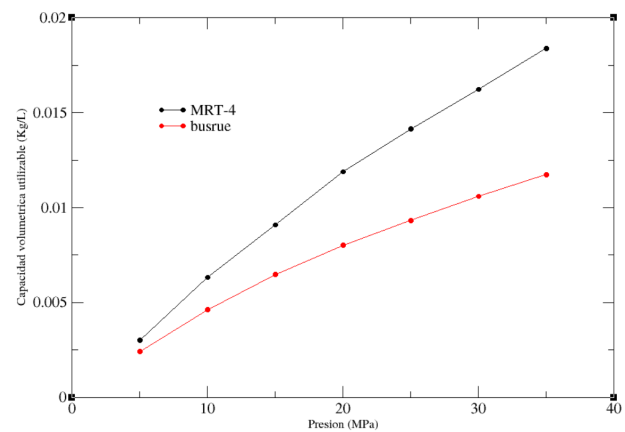
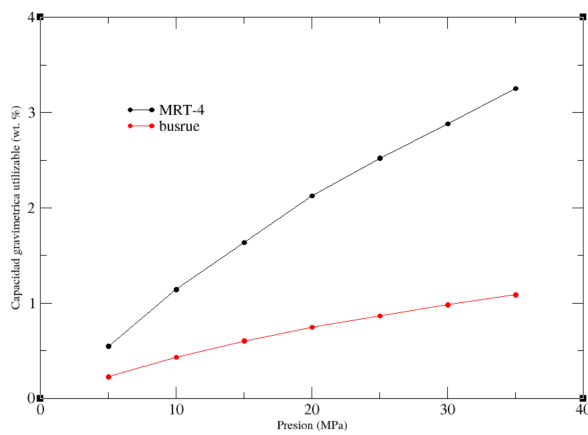


(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión (b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 16: Comparación entre el MRT-3 y su análogo (en ratio) edovie de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

De nuevo, los resultados obtenidos en función del ratio son muy dispares entre ambos materiales, por el mismo motivo que en los anteriores.

Para el MRT-4:



(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión

(b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

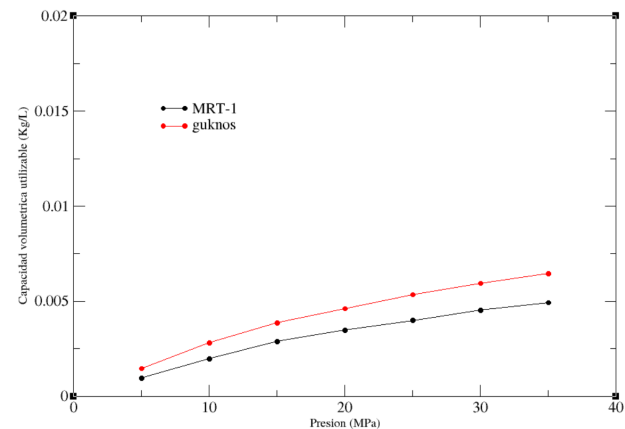
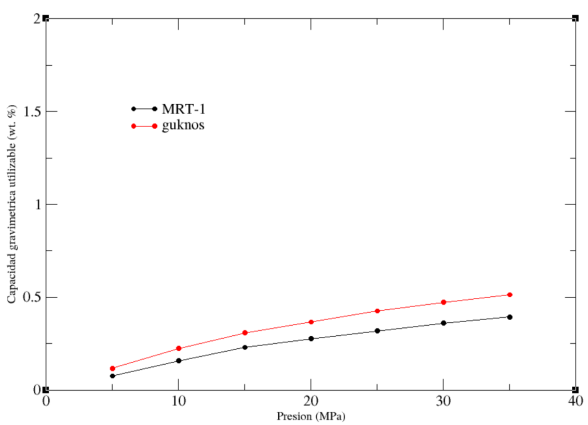
Figura 17: Comparación entre el MRT-4 y su análogo (en ratio) busrue de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

Resultados en línea con lo expuesto en las anteriores comparaciones, y se aprecia que a mayor coincidencia en el resto de parámetros relacionados con la porosidad, más se parecen las curvas del gráfico.

6.1.2. Porosidad y densidad

Se procede ahora a realizar el mismo proceso pero con materiales semejantes en porosidad y densidad.

Para el MRT-1:



(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión

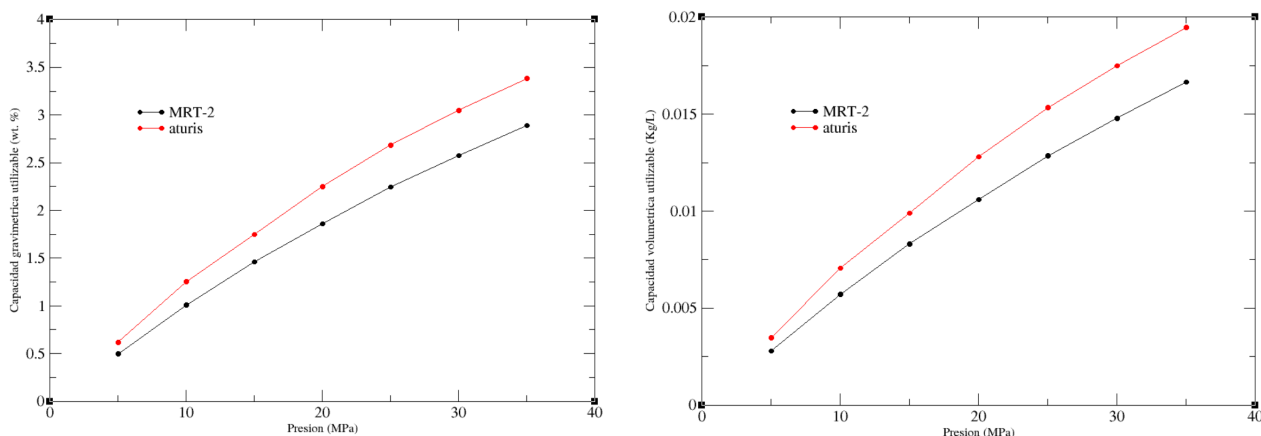
(b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 18: Comparación entre el MRT-1 y su análogo (en densidad y porosidad) guknos de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

Aquí, la situación es la contraria al caso de los análogos de ratio, filtrando los análogos por porosidad y densidad se obtienen curvas muy semejantes distando muy poco entre ellas incluso sin

tener los mismos núcleos metálicos ni ratios similares. Todo parece indicar que los parámetros realmente importantes son los relacionados con la porosidad y la densidad. Tiene sentido, puesto que a mayor porosidad, mayor superficie interna presentan estos materiales y esto se traduce en una mayor superficie de adsorción para las moléculas de hidrógeno.

Para el MRT-2:

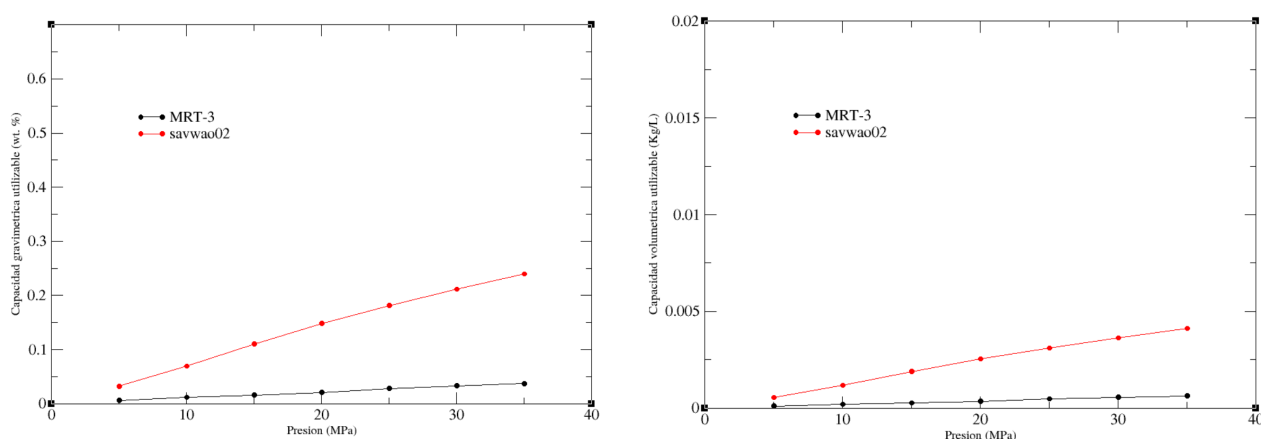


(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión (b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 19: Comparación entre el MRT-2 y su análogo (en densidad y porosidad) aturis de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

Vuelven a obtenerse resultados muy similares. El hecho de que el análogo presente una mayor capacidad puede deberse a que petdok tiene mayor porosidad y tamaño de poros, tal y como puede verse en la tabla 12, reafirmando las consideraciones previas.

Para el MRT-3:



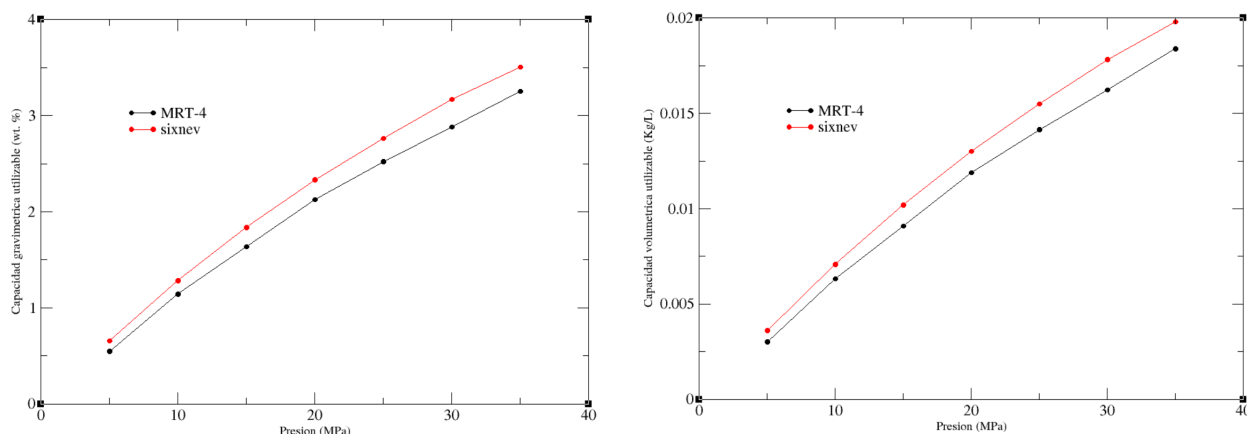
(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión (b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 20: Comparación entre el MRT-3 y su análogo (en densidad y porosidad) savwao02 de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

Esta situación resulta interesante, pues aun teniendo valores de densidad y porosidad similares, si puede apreciarse una diferencia considerable entre el análogo y el MRT-3. El material análogo

tiene un mayor tamaño medio de poro (Tabla 13. Es posible que este mayor tamaño medio optimice la adsorción de moléculas de hidrógeno ya que el tamaño de poro no es directamente proporcional al almacenamiento, sino que en función del tamaño, se producen fenómenos distintos, tal y como se mencionó en la sección 4.

Para el MRT-4:



(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la presión

(b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la presión

Figura 21: Comparación entre el MRT-4 y su análogo (en densidad y porosidad) sixnev de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión

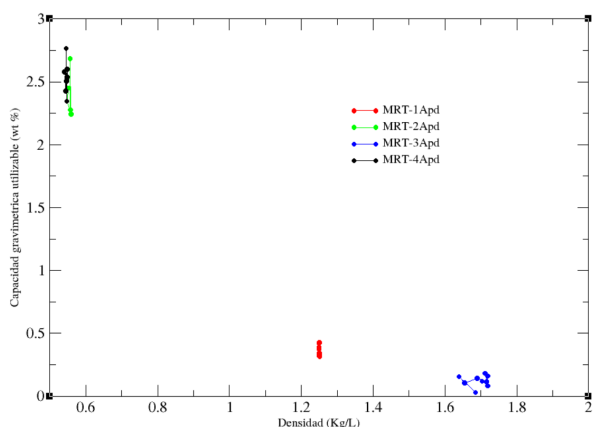
De nuevo se obtiene una gran concordancia con lo expuesto en los tres MRTs anteriores. Tener características similares de porosidad y densidad implican unas capacidades gravimétricas y volumétricas similares.

6.2. Comparación de capacidades de los MRTs y sus análogos en función de parámetros estructurales

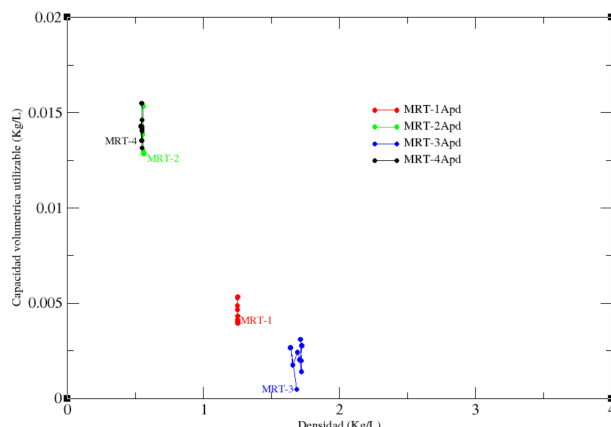
Es de gran utilidad comparar las capacidades de los MRTs y todos los análogos encontrados (no solo de los seleccionados en los apartados anteriores) en función de ciertos parámetros estructurales, con el objetivo de observar la dependencia de los mismos de la capacidad de almacenamiento. En esta subsección, se compararán las capacidades gravimétricas y volumétricas utilizables en función de la densidad, el radio de poro de mayor tamaño presente en el material (rLARGE) y el radio medio de poro (rAVERAGE) de todos los MOFs (MRTs y análogos), a una presión fija de 25 MPa y una temperatura de 298.15 K.

La falta de la etiqueta del MRT correspondiente en alguna gráfica se debe a la imposibilidad de marcar el punto concreto ya que todos los puntos se encuentran en un intervalo muy pequeño.

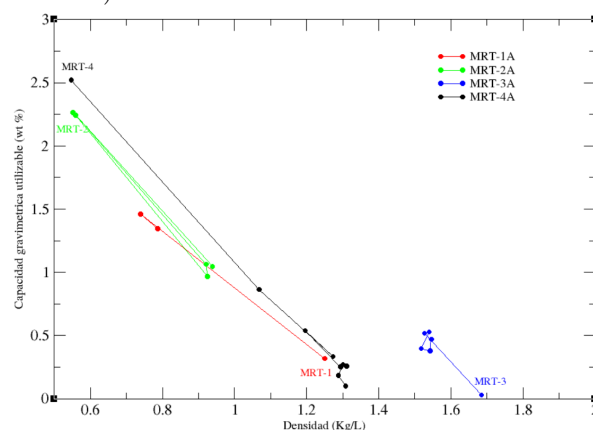
Para el primer caso, representamos las capacidades utilizables de todos los MRTs junto con sus análogos en función de la densidad:



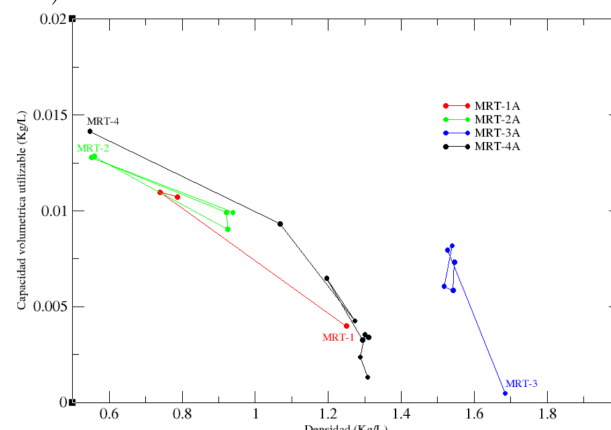
(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la densidad (análogos de porosidad y densidad)



(b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la densidad (análogos de porosidad y densidad)



(c) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de la densidad (análogos de ratio)



(d) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de la densidad (análogos de ratio)

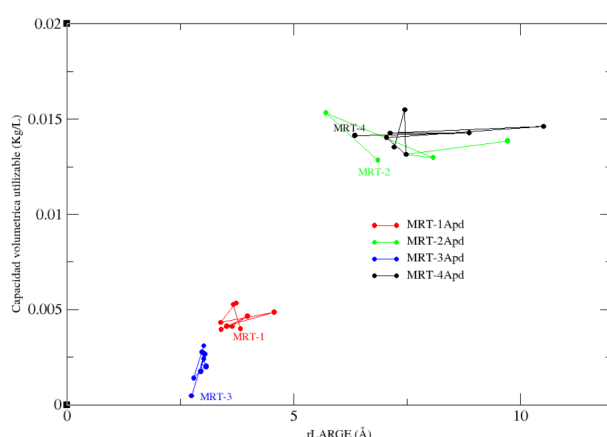
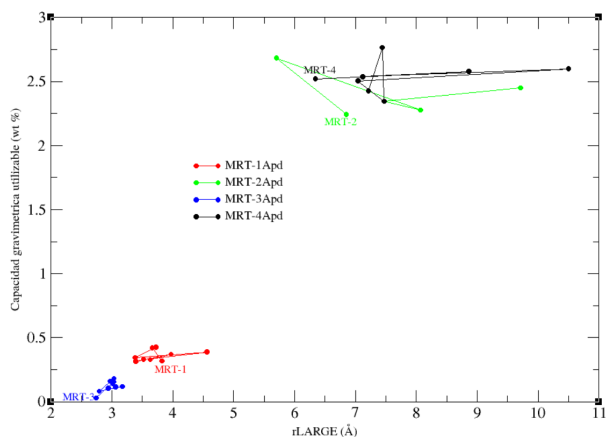
Figura 22: Comparación entre los MRTs y sus análogos (en densidad, porosidad y ratio) de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la densidad

Estos gráficos comparativos son de gran utilidad, pues se puede apreciar una relación directa con la magnitud que queremos comparar. En el caso de los análogos de porosidad y densidad (a) y (b) de la figura 22, es apreciable todo lo mencionado en las 2 subsecciones anteriores. Las capacidades gravimétricas y volumétricas son muy semejantes entre todos los materiales, con variaciones comprendidas en un intervalo muy pequeño. Además, se aprecia claramente cómo a menor densidad, mayor capacidad de almacenamiento, puesto que a menor densidad, los poros son más accesibles para el gas. No obstante, es necesario destacar la ordenación del material. Las interpenetraciones estructurales junto con la porosidad generan una mayor superficie interna, que unido a la baja densidad, hace que la capacidad de adsorción del material aumente considerablemente. Esta característica se ve opacada si la densidad es muy alta, puesto que la mayoría de las moléculas de hidrógeno se quedarán adheridas solamente en la superficie exterior, ocasionando las bajas capacidades de almacenamiento del material.

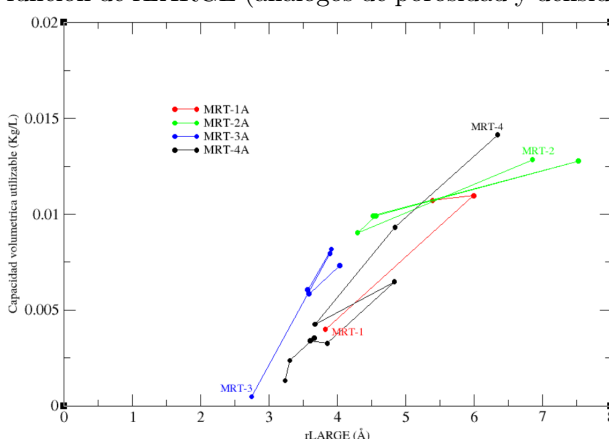
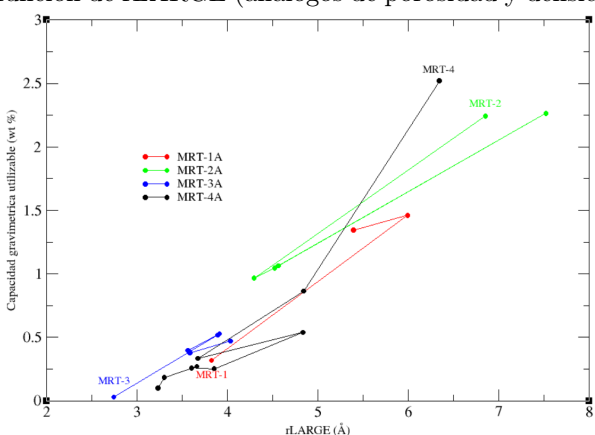
En el caso de los análogos de ratio (c) y (d) de 22, si bien las capacidades son muy diferentes entre ellos, guardan la misma relación que la mencionada anteriormente. Se aprecia una clara relación lineal decreciente entre la densidad y la capacidad de almacenamiento, cuya pendiente varía en función del MRT que estemos estudiando, por ejemplo, la pendiente de los análogos de MRT-3 (azul) es muchísimo mayor que la del MRT-2 (verde). Esto indica que la densidad no es la única variable que

afecta al sistema, sino que es el conjunto de todas ellas las que otorgan el comportamiento general en las simulaciones. Por ejemplo, los análogos del MRT-3, pese a tener mayor densidad, también tienen mayor capacidad gravimétrica y volumétrica que algunos análogos de MRT-4 y que el MRT-1. Con el análisis de los siguientes gráficos en función del tamaño del poro se podrán sacar conclusiones más detalladas.

Realizando el proceso análogo ahora para la comparación en función del 'rLARGE':



(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de rLARGE (análogos de porosidad y densidad) (b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de rLARGE (análogos de porosidad y densidad)



(c) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de rLARGE (análogos de ratio) (d) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de rLARGE (análogos de ratio)

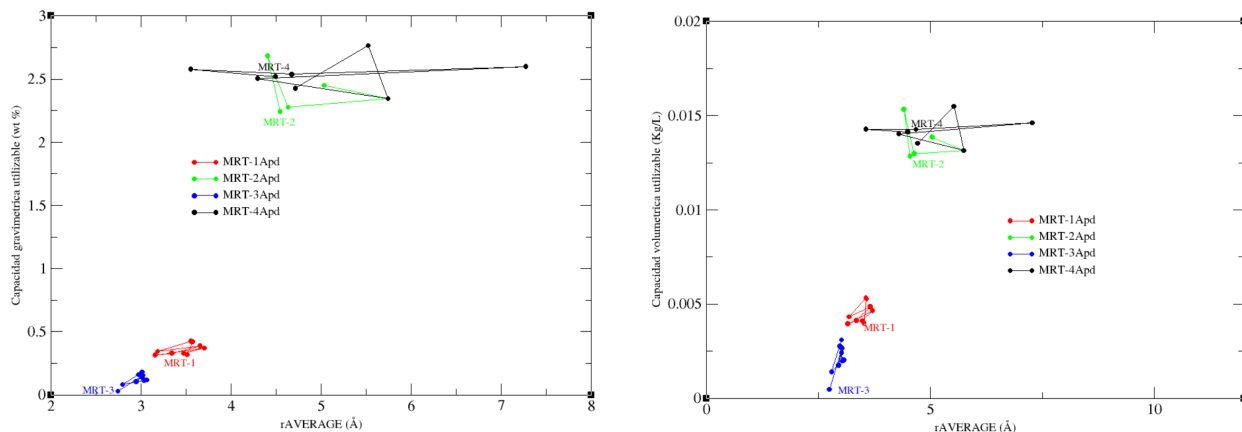
Figura 23: Comparación entre los MRTs y sus análogos (en densidad, porosidad y ratio) de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de rLARGE

En este caso, para los análogos de ratio (a), (b) de 23, la correlación entre el tamaño de poro más grande presente en el material y la capacidad es mucho menor para cada curva de cada MRT. Si bien para MRT-1 y MRT-3 se puede apreciar una cierta relación lineal, para los otros dos restantes esta se vuelve errática, no pudiendo sacar ninguna conclusión feaciente sobre este parámetro cuando los materiales presentan densidades y porosidades semejantes. No obstante, si comparamos entre las 4 curvas de los MRTs y sus análogos, si que se puede apreciar que a menor tamaño de rLARGE, menor es la capacidad

Esto cambia completamente cuando se analizan los gráficos de los análogos de ratio (c) y (d) de 23. En este caso, existe una relación clara entre el rLARGE del poro y sus capacidades de almacena-

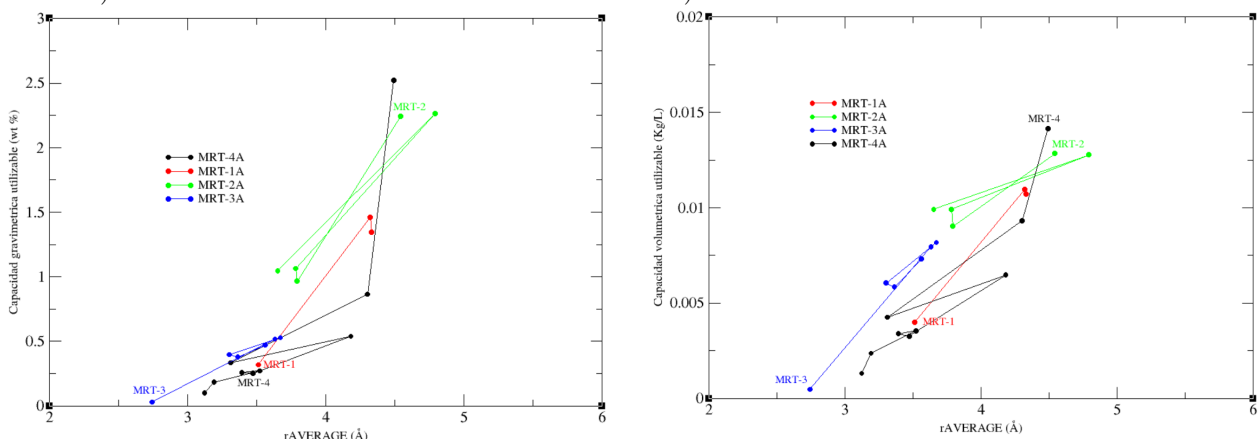
miento de hidrógeno (para cada MRT). Si se comparan estas dos gráficas con las de la figura 22, podría parecer que las curvas se invierten en dirección, ya que los materiales que menor densidad presentan son también los que mayor tamaño de poro tienen.

Se procede de igual manera para el radio medio (r_{AVERAGE}):



(a) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de r_{AVERAGE} (análogos de porosidad y densidad)

(b) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de r_{AVERAGE} (análogos de porosidad y densidad)



(c) Comparativa de capacidad gravimétrica utilizable en función de r_{AVERAGE} (análogos de ratio)

(d) Comparativa de capacidad volumétrica utilizable en función de r_{AVERAGE} (análogos de ratio)

Figura 24: Comparación entre los MRTs y sus análogos (en densidad, porosidad y ratio) de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de r_{AVERAGE}

Todos los resultados se encuentran en concordancia con lo mencionado anteriormente. Para los análogos de porosidad y densidad (a), (b) de la Figura 24 la relación es ciertamente errática para cada MRT. No obstante, comparando las 4 curvas a la vez, se aprecia lo mismo que lo analizado más arriba. A menor radio medio de poro, menor es la capacidad, con curvas muy similares a las de r_{LARGE} (Figura 23).

Lo mismo para los análogos de ratio, (c), (d) de 24, curvas muy similares a las de 23 y mismas conclusiones

7. Conclusiones

En la presente elaboración, se han presentado los problemas actuales de la industria energética, junto con el alto consumo de combustibles fósiles y todos los problemas que acarrea. Se ha expuesto una alternativa muy interesante basada en la economía del hidrógeno, una estructura emergente del negocio energético. El principal inconveniente de este sistema es el almacenamiento del mismo, dada su baja densidad y alta difusión. Se han expuesto numerosos métodos de almacenamiento de a bordo, siendo el más prometedor el uso de materiales porosos capaces de adsorber y desorber grandes cantidades de este gas. De esta forma, haciendo uso de los motores de pila de hidrógeno, podrían reducirse las emisiones de GEI por la combustión de hidrocarburos en el sector del transporte.

Se han llevado a cabo simulaciones de Monte Carlo en el marco Gran Canónico para calcular magnitudes asociadas al almacenamiento de hidrógeno. Se han simulado cuatro MOF-MRTs recientemente sintetizados. Dichas simulaciones se han realizado a presiones entre 0.5 y 35 MPa a una temperatura constante 298.15K (ambiente).

Los resultados obtenidos postularon al MRT-2 y MRT-4 como los mejores candidatos para el almacenamiento de hidrógeno, con capacidades gravimétricas y volumétricas ampliamente superiores. Estos valores se justifican en que tanto el 2 como el 4 tienen densidades mucho más bajas (y por tanto una menor compactación), así como mayor porosidad y mayor radio de poros que los otros dos, características que se han mostrado muy relevantes a la hora de producirse la fisisorción del gas en cuestión. Este hecho se fundamenta en que todas las características estructurales mencionadas conllevan a un aumento de la superficie interna (donde se busca que se produzca la fisisorción) generando también un mayor número de poros accesibles. Maximizar la superficie interna y su accesibilidad maximiza la adhesión de moléculas de hidrógeno en el material, aumentando en gran medida la capacidad volumétrica y muchísima más capacidad gravimétrica.

Posteriormente, se trataron de aislar variables con el objetivo de ver cuantitativamente la dependencia de los parámetros estructurales con la capacidad de almacenamiento. Para ello se compararon las capacidades entre los MRTs y sus análogos. Primero en función del ratio C/metal de cada uno y después de la porosidad y densidad. Los resultados continuaron en la línea de lo analizado previamente, no encontrando una dependencia significativa con el ratio y obteniendo una gran coincidencia de datos con los análogos de densidad y porosidad. Las fuerzas de VdW encargadas del proceso de fisisorción solo actúan sobre las primeras capas de moléculas de gas adsorbidas en el material, por lo que el tipo de núcleo metálico, si bien aumentará la adsorción en función de la magnitud de la fuerza, esta será despreciable frente a la adsorción causada por un aumento de superficie interna.

Finalmente se fijaron las presiones a 25MPa y se compararon las capacidades entre los MRTs y sus análogos en función de la densidad, mayor tamaño de radio de poro del material y el tamaño medio del radio del poro. Las conclusiones fueron que la capacidad de almacenamiento era inversamente proporcional a la densidad y directamente proporcional al tamaño del poro. Este tipo de representaciones son de gran utilidad pues permiten ver de manera muy gráfica la dependencia entre estos parámetros y obtener leyes empíricas aplicables a materiales posteriores.

En general, aunque se hayan visto de forma clara las dependencias más notorias, este tipo de materiales y muchos otros tienen diversidad de magnitudes que afectan a la adsorción del gas. Los esfuerzos futuros deben dirigirse a lograr encontrar de manera muy exacta estas leyes empíricas inherentes a cada material, con el objetivo de poder diseñarlos a requerimiento de forma que sean capaces de adsorber la máxima cantidad de hidrógeno posible (entre otros gases).

Referencias

- [1] Vasile Lozovan, Victor Ch. Kravtsov, Yurii M. Chumakov, Natalia V. Costriucova, Nikita Siminel, Oleg Petuhov, Titus Vlase, Gabriela Vlase, Alic Barba, and Marina S. Fonari. Zn(II) and Cd(II) Metal–Organic Frameworks with Azine-Functionalized Pores: Crystal Structures, Photoluminescence, Solvent Exchange, and Molecular Simulations of Carbon Dioxide Binding Sites. *Crystal Growth & Design* 2023 23 (5), 3171–3185 DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01345
- [2] Brock Lumbers, David W. Agar, Joachim Gebel Frank Platte. *Mathematical modelling and simulation of the thermo-catalytic decomposition of methane for economically improved hydrogen production* International Journal of Hydrogen Energy, Volume 47, Issue 7, 2022, Pages 4265–4283, ISSN 0360-3199, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.057
- [3] Weimer A.W. , Dahl J. , Tamburini J., Lewandowski A., Pitts R., Bingham C., Glatzmaier G.C., Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, 2000.
- [4] Hong-Cai Zhou, Jeffrey R. Long and Omar M. Yaghi Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* 2012 112 (2), 673–674 DOI: 10.1021/cr300014x
- [5] Carrasco S. Metal-Organic Frameworks for the Development of Biosensors: A Current Overview. *Biosensors*. 2018; 8(4):92. DOI: 10.3390/bios8040092
- [6] Moosavi, S.M., Nandy, A., Jablonka, K.M. et al. Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem. 2020; *Nat Commun* 11, 4068. DOI: 10.1038/s41467-020-17755-8
- [7] Hydrogen storage. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> Consultado el 10/08/2024
- [8] Termodinámica aplicada (2022) Antonio. Barrero Gil , David González Bárcena, Garceta Grupo Editorial D.L. Madrid
- [9] Züttel, A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 91, 157–172 (2004). DOI: 10.1007/s00114-004-0516-x
- [10] Bossel, U., Eliasson, B. (2003). Energy and the Hydrogen Economy. https://afdc.energy.gov/files/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf
- [11] J. O'M. Bockris ,A Hydrogen Economy. *Science* 176, 1323–1323 (1972) DOI: 10.1126/science.176.4041.1323
- [12] Gasser, R. P. H. (1985). An introduction to chemisorption and catalysis by metals. Clarendon Press ; Oxford University Press.
- [13] S.K. Lee, G. Mogi, Z. Li, K.S. Hui, S.K. Lee, K.N. Hui, S.Y. Park, Y.J. Ha, J.W. Kim, Measuring the relative efficiency of hydrogen energy technologies for implementing the hydrogen economy: An integrated fuzzy AHP/DEA approach, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (20) (2011) 12655–12663, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.135
- [14] Hydrogen Resources. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-resources#:~:text=Hydrogen%20can%20be%20produced%20from,currently%20used%20to%20produce%20hydrogen.> Consultado el 10/09/2024
- [15] Yap J, McLellan B. A Historical Analysis of Hydrogen Economy Research, Development, and Expectations, 1972 to 2020. *Environments*. 2023; 10(1):11. DOI: 10.3390/environments10010011

- [16] A Boudghene Stambouli, E Traversa, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 6, Issue 3, 2002, Pages 295-304, ISSN 1364-0321, DOI: 10.1016/S1364-0321(01)00015-6
- [17] W.K. Hastings (1970), Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. Biometrika 57, 97-109.
- [18] John Edward Jones, 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
- [19] 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
- [20] Feynman, R., Hibbs, A. y Styer, D. (1965). Quantum mechanics and path integrals. R P Feynman and A Hibbs, McGraw-Hill, New York.
- [21] GB 189510165 , Hampson, W., "Improvements relating to the progressive refrigerating of gases", issued 1896-03-25
- [22] DE 88824, Linde, Carl, "Verfahren zur Verflüssigung atmosphärischer Luft oder anderer Gase (Method for the liquefaction of atmospheric air or other gases)", issued 1896-09-29
- [23] US 727650, Linde, Carl, "Process of producing low temperatures, the liquefaction of gases, and the separation of the constituents of gaseous mixtures", issued 1903-05-12
- [24] Giorgio Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, Volume 27, Issue 6, 1972, Pages 1197-1203, ISSN 0009-2509, DOI: 10.1016/0009-2509(72)80096-4
- [25] O'Hagan, Anthony; Forster, Jonathan (2004). "Section 10.3". Kendall's Advanced Theory of Statistics, Volume 2B: Bayesian Inference. New York: Oxford University Press. p. 263. ISBN 978-0-340-80752-1.
- [26] Centro de investigación para almacenamiento de energía electroquímica y térmica iniciativa estratégica del Gobierno Vasco. CIC energiGUNE. <https://cicenergigune.com/es/blog/metodos-produccion-hidrogeno-colores> Consultado el 10/08/2024

Índice de figuras

1.	Comparación de la cantidad de palabras clave en diversos periodos en artículos relacionados con la economía del hidrógeno [15]	3
2.	Métodos de producción de hidrógeno y sus colores [26]	5
3.	Diagrama de flujo del proceso TCMD simplificado para una configuración de reactor único. [2]	6
4.	Esquema de funcionamiento de una celda de hidrógeno [16]	7
5.	Principales métodos de almacenamiento de hidrógeno [7]	9
6.	Esquema del sistema simple de Linde-Hampson y diagrama T-S del proceso, donde T es temperatura y S entropía	10
7.	Densidad volumétrica del hidrógeno comprimido en función de la presión, incluyendo la tendencia real e ideal del gas. La relación entre el espesor de la pared y el diámetro exterior del cilindro de presión se muestra en el lado derecho para el acero con una resistencia a la tracción de 460 MPa. [9]	11
8.	Estructura de un MOF, UMS a la izquierda y ligandos orgánicos a la derecha [5]	13
9.	Estructura del MOF-1	14
10.	Estructura del MOF-2	15
11.	Estructura del MOF-3	15
12.	Estructura del MOF-4	16
13.	Capacidades de almacenamiento de H_2 de los 4 MOF-MRTs	22
14.	Comparación entre el MRT-1 y su análogo (en ratio) huqhei de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	23
15.	Comparación entre el MRT-2 y su análogo (en ratio) petdok de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	24
16.	Comparación entre el MRT-3 y su análogo (en ratio) edovie de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	24
17.	Comparación entre el MRT-4 y su análogo (en ratio) busrue de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	25
18.	Comparación entre el MRT-1 y su análogo (en densidad y porosidad) guknos de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	25
19.	Comparación entre el MRT-2 y su análogo (en densidad y porosidad) aturis de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	26
20.	Comparación entre el MRT-3 y su análogo (en densidad y porosidad) savwao02 de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	26
21.	Comparación entre el MRT-4 y su análogo (en densidad y porosidad) sixnev de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la presión	27
22.	Comparación entre los MRTs y sus análogos (en densidad, porosidad y ratio) de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de la densidad	28
23.	Comparación entre los MRTs y sus análogos (en densidad, porosidad y ratio) de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de rLARGE	29
24.	Comparación entre los MRTs y sus análogos (en densidad, porosidad y ratio) de las capacidades gravimétricas y volumétricas en función de rAVERAGE	30

Anexo

A1. Tablas de capacidades gravimétricas y volumétricas de MRTs y análogos seleccionados entre 5 y 35 MPa

A1.1. Análogos por ratio

P(MPa)	MRT-1		huqhei	
	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.075981	0.00095	0.340567	0.002528
10	0.157509	0.001972	0.688831	0.00513
15	0.229537	0.002876	0.981839	0.007333
20	0.276853	0.003471	1.234125	0.009241
25	0.318436	0.003994	1.461249	0.010967
30	0.360612	0.004524	1.662397	0.012502
35	0.392908	0.004931	1.866426	0.014065

Tabla 3: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-1 y su mejor análogo (r) entre 5 y 35 MPa

P(MPa)	MRT-2		petdok	
	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.496643	0.002794	0.510592	0.002831
10	1.008594	0.005702	1.024811	0.005712
15	1.46229	0.008305	1.468982	0.008225
20	1.858975	0.0106	1.889293	0.010623
25	2.243964	0.012846	2.264826	0.012783
30	2.573889	0.014784	2.607385	0.014769
35	2.889705	0.016652	2.923185	0.016611

Tabla 4: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-2 y su mejor análogo (r) entre 5 y 35 MPa

P(MPa)	MRT-3		edovie	
	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.006175	0.000104	0.118060	0.001820
10	0.011478	0.000193	0.243385	0.003757
15	0.015768	0.000266	0.348854	0.005391
20	0.020651	0.000348	0.445922	0.006897
25	0.028184	0.000475	0.528213	0.008177
30	0.032926	0.000555	0.597332	0.009253
35	0.037111	0.000626	0.666964	0.010339

Tabla 5: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-3 y su mejor análogo (r) entre 5 y 35 MPa

P(MPa)	MRT-4		busrue	
	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.546842	0.003008	0.226009	0.002419
10	1.143866	0.006330	0.431289	0.004625
15	1.634744	0.009091	0.602851	0.006476
20	2.126173	0.011884	0.745653	0.008021
25	2.520763	0.014146	0.865497	0.009322
30	2.882122	0.016234	0.982818	0.010598
35	3.253005	0.018392	1.087284	0.011737

Tabla 6: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-4 y su mejor análogo (r) entre 5 y 35 MPa

A1.2. Análogos por densidad y porosidad

P(MPa)	MRT-1		guknos	
	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.075981	0.000950	0.116787	0.001462
10	0.157509	0.001972	0.223909	0.002807
15	0.229537	0.002876	0.307824	0.003861
20	0.276853	0.003471	0.366508	0.004600
25	0.318436	0.003994	0.425812	0.005347
30	0.360612	0.004524	0.473001	0.005943
35	0.392908	0.004931	0.513412	0.006453

Tabla 7: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-1 y su mejor análogo (pd) entre 5 y 35 MPa

P(MPa)	MRT-2		aturis	
	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.496643	0.002794	0.618754	0.003463
10	1.008594	0.005702	1.252805	0.007056
15	1.462290	0.008305	1.747636	0.009892
20	1.858975	0.010600	2.249122	0.012795
25	2.243964	0.012846	2.684253	0.015339
30	2.573889	0.014784	3.048554	0.017485
35	2.889705	0.016652	3.382708	0.019469

Tabla 8: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-2 y su mejor análogo (pd) entre 5 y 35 MPa

MRT-3			savwao02	
P(MPa)	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.006175	0.000104	0.032165	0.000551
10	0.011478	0.000193	0.069092	0.001183
15	0.015768	0.000266	0.110393	0.001892
20	0.020651	0.000348	0.148398	0.002544
25	0.028184	0.000475	0.181292	0.003109
30	0.032926	0.000555	0.211703	0.003631
35	0.037111	0.000626	0.239860	0.004115

Tabla 9: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-3 y su mejor análogo (pd) entre 5 y 35 MPa

MRT-4			sixnev	
P(MPa)	gc (wt)	Vc (Kg/L)	gc (wt)	Vc (Kg/L)
5	0.546842	0.003008	0.656608	0.003601
10	1.143866	0.006330	1.282694	0.007080
15	1.634744	0.009091	1.837270	0.010198
20	2.126173	0.011884	2.331591	0.013006
25	2.520763	0.014146	2.764928	0.015493
30	2.882122	0.016234	3.168143	0.017825
35	3.253005	0.018392	3.506758	0.019799

Tabla 10: Capacidades gravimétricas y volumétricas del MRT-4 y su mejor análogo (pd) entre 5 y 35 MPa

A2. Tablas de datos de los parámetros estructurales y capacidades a 25 MPa de los MRTs y junto con sus análogos

A2.1. Análogos por ratio

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-1	0.318436	0.003994	1.250	3.82	3.51	0.024
huqhei	1.461249	0.010967	0.739	5.99	4.32	0.296
huqhos	1.343844	0.010720	0.787	5.39	4.33	0.232

Tabla 11: Características estructurales de los análogos de ratio para el MRT-1 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-2	2.243964	0.012846	0.559	6.85	4.54	0.433
akedif	0.966610	0.009032	0.925	4.29	3.79	0.143
cogweb	1.064517	0.009916	0.921	4.56	3.78	0.144
petdok	2.264826	0.012783	0.552	7.52	4.79	0.463
uquenip	1.045704	0.009920	0.939	4.52	3.65	0.109

Tabla 12: Características estructurales de los análogos de ratio para el MRT-2 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-3	0.028184	0.000475	1.685	2.74	2.74	0.0001
edovea	0.518365	0.007959	1.527	3.89	3.63	0.087
edovie	0.528213	0.008177	1.540	3.91	3.67	0.095
movgub	0.397219	0.006053	1.518	3.56	3.30	0.028
movhem	0.377809	0.005849	1.542	3.58	3.36	0.037
veddit	0.471353	0.007321	1.546	4.03	3.56	0.039

Tabla 13: Características estructurales de los análogos de ratio para el MRT-3 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-4	2.520763	0.014146	0.547	3.23	4.49	0.473
busrue	0.865497	0.009322	1.068	4.84	4.30	0.146
duqsak	0.333931	0.004264	1.273	3.67	3.31	0.022
godniz	0.538114	0.006473	1.196	4.83	4.18	0.089
mihhiu	0.251574	0.003265	1.294	3.85	3.47	0.020
mihhoa	0.258205	0.003394	1.311	3.60	3.39	0.019
mihhug	0.271772	0.003546	1.301	3.66	3.52	0.023
unipen	0.183854	0.002373	1.288	3.30	3.19	0.008
vaxtev	0.100811	0.001320	1.308	3.23	3.12	0.006

Tabla 14: Características estructurales de los análogos de ratio para el MRT-4 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

A2.2. Análogos por porosidad y densidad

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-1	0.318436	0.003994	1.250	3.82	3.51	0.024
fuzkan	0.420942	0.005281	1.249	3.66	3.57	0.029
guknos	0.425812	0.005347	1.250	3.72	3.55	0.028
hojpih	0.344732	0.004325	1.250	3.38	3.18	0.024
rippen	0.388151	0.004869	1.249	4.56	3.65	0.021
sakcit	0.330471	0.004142	1.249	3.52	3.34	0.022
tajtik	0.314946	0.003955	1.251	3.39	3.15	0.020
wemfur	0.371516	0.004660	1.249	3.97	3.70	0.025
xuhvon	0.327648	0.004112	1.251	3.63	3.47	0.020

Tabla 15: Características estructurales de los análogos de porosidad y densidad para el MRT-1 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-2	2.243964	0.012846	0.559	6.85	4.54	0.433
aturis	2.684253	0.015339	0.556	5.70	4.40	0.439
icicab	2.277166	0.012986	0.557	8.07	4.63	0.436
pobgoe01	2.346370	0.013157	0.547	7.47	5.74	0.431
wavroc	2.450010	0.013861	0.552	9.71	5.03	0.424

Tabla 16: Características estructurales de los análogos de porosidad y densidad para el MRT-2 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-3	0.028184	0.000475	1.685	2.74	2.74	0.0001
adabak	0.156319	0.002566	1.639	3.03	3.02	0.001
ciqyux	0.105270	0.001745	1.655	2.94	2.94	0.001
icepem	0.142836	0.002417	1.690	3.01	3.01	0.001
komhea	0.115204	0.001980	1.716	3.06	3.03	0.001
savwao	0.161656	0.002782	1.718	2.98	2.98	0.001
savwao01	0.161074	0.002775	1.720	2.97	2.97	0.001
savwao02	0.181292	0.003109	1.712	3.03	3.01	0.001
utatoa	0.081697	0.001405	1.719	2.79	2.79	0.001
yitwab	0.119323	0.002035	1.703	3.17	3.06	0.001

Tabla 17: Características estructurales de los análogos de porosidad y densidad para el MRT-3 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K

	gc (wt)	vc (Kg/L)	Densidad (kg/L)	rLARGE (Å)	rAVERAGE (Å)	Porosidad
MRT-4	2.520763	0.014146	0.547	6.34	4.49	0.473
GMOF-1	2.578785	0.014286	0.540	8.86	3.55	0.482
ihabaw	2.538621	0.014273	0.548	7.12	4.67	0.45
mahcik	2.599639	0.014620	0.548	10.5	7.27	0.473
noyweg	2.504449	0.014039	0.546	7.04	4.29	0.452
pobgoe01	2.346370	0.013157	0.547	7.47	5.74	0.431
sixnev	2.764928	0.015493	0.545	7.44	5.52	0.412
wijxiy	2.427184	0.013537	0.544	7.21	4.71	0.452

Tabla 18: Características estructurales de los análogos de porosidad y densidad para el MRT-4 junto con sus capacidades gravimétrica y volumétrica a 25 MPa y temperatura 298.15 K