



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO BASADO EN ADSORCIÓN
EN MATERIALES POROSOS PARA VEHÍCULOS DE TAMAÑO
PEQUEÑO**

UN MODELO SIMPLE PARA LA ETAPA DE LLENADO

POR

Matheus Marcell Andrés Zúñiga Sáez

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesoras Guía

Ximena Andrea García Carmona

Claudia Alejandra Ulloa Tesser

Profesional Supervisor

Daniel Parra Riveros

Profesor de Comisión

Gerard Alonso

Rev. 3

Marzo, 2023

Concepción (Chile)

© 2023 Matheus Marcell Andrés Zúñiga Sáez

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

Resumen

El avance hacia la reducción de gases de efecto invernadero implica la exploración de alternativas a los combustibles fósiles, destacando el hidrógeno verde como una opción prometedora, obtenido de fuentes renovables. Sin embargo, las condiciones tradicionales de almacenamiento presentan desafíos de seguridad y costos, especialmente en vehículos livianos. En este contexto, se ha estudiado teóricamente el uso de carbón activado microporoso como una solución potencial.

La metodología adoptada aborda el desafío mediante tres actividades: una recopilación de información mediante revisión bibliográfica, la determinación de la capacidad máxima de adsorción mediante el método de Dubinin-Astakhov, y el desarrollo de un modelo de llenado que incluye simulaciones para evaluar el impacto de diversas variables. La recopilación de información se basó en estudios sobre la adsorción de hidrógeno y el diseño de estanques, utilizando fuentes diversas, incluyendo el Departamento de Energía de EE. UU. Se consideró como adsorbente un carbón activado sintetizado en el Laboratorio CarboCat del Departamento de Ingeniería Química, a partir de carbón mineral de la Región de Arauco Curanilahue (KOH-AC).

Los resultados de capacidades gravimétricas y volumétricas a 77K y 100 bar para un estanque de 2 litros son de 1 % p/p y 22 kgH₂/L de sistema respectivamente, al utilizar un estanque de 122 litros la capacidad gravimétrica es 2,44 % p/p, mientras que la volumétrica apenas varía. El material KOH-AC demuestra su potencial al compararlo con el carbón comercial de referencia MAXSORB, con un 2,66 % p/p.

Respecto del tiempo de llenado, se obtiene una variación del 20 a 30% con respecto a una estimación inicial teórica del tiempo requerido en función del flujo y el volumen del recipiente. La simulación con un diseño de 164 litros que utiliza KOH-AC, sugiere la necesidad de aumentar a 260 litros para alcanzar los objetivos del Departamento de Energía Norteamericano (DOE) 6,5 % p/p, con 9,4 kg de H₂ almacenado y tiempo de llenado entre 224 y 287 segundos, en el rango estipulado por el DOE.

Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Objetivos.....	2
2.1.	Objetivo General.....	2
2.2.	Objetivos Específicos	2
3.	Marco Teórico.....	3
3.1.	Almacenamiento de hidrógeno	3
3.1.1.	Formas de almacenamiento de hidrógeno	3
3.1.2.	Métodos de medición para el almacenamiento de hidrógeno.....	3
3.2.	Almacenamiento de H ₂ mediante de adsorción	4
3.2.1.	Fenómenos de adsorción	4
3.2.2.	Isotermas de adsorción	4
3.2.3.	Materiales adsorbentes y la influencia de la densidad, porosidad y volumen de poros en la adsorción	6
3.2.4.	Efecto del volumen del estanque en la capacidad de adsorción	6
3.3.	Prototipos de almacenamiento de H ₂ mediante fisisorción.....	8
3.3.1.	Sistema Hex-Cell.....	9
3.3.2.	Sistema MATI.....	10
3.3.3.	Experimentos de carga de hidrógeno.....	10
3.3.4.	Modelo dinámico para el proceso de carga de hidrógeno	11
3.4.	Estado actual del uso de H ₂ en automóviles ligeros	12
3.4.1.	Objetivos de rendimiento	12
3.4.2.	Seguridad y regulaciones.....	13
4.	Metodología.....	14
4.1.	Recopilación de información general	14
4.2.	Análisis del material adsorbente y modelo de adsorción.....	15
4.3.	Modelo de llenado y estudio de las condiciones.....	17
4.3.1.	Evaluación y ajuste del modelo de adsorción.....	17
4.3.2.	Determinación y análisis de la capacidad de almacenamiento en sistemas de adsorción con carbón activado	19
5.	Resultados y Discusión.....	23
5.1.	Evaluación y ajuste del modelo de adsorción	23
5.1.1.	Validación modelo Dubinin-Astakhov modificado	23

5.1.2.	Ajuste de parámetros del modelo DA para el carbón activado estudiado	24
5.1.3.	Comparación y análisis sobre el rendimiento con otros materiales adsorbentes	25
5.2.	Determinación y análisis de la capacidad de almacenamiento en sistemas de adsorción con carbón activado	27
5.2.1.	Capacidad gravimétrica y volumétrica en sistemas de almacenamiento.....	27
5.2.2.	Evaluación del modelo simple de llenado	29
5.2.2.1.	Variación de flujo.....	29
5.2.2.2.	Variación de temperatura	32
5.2.2.3.	Variación de volumen	34
6.	Conclusiones.....	37
7.	Referencias	38
8.	Anexo	41
8.1.	Definiciones	41
8.2.	Tablas extras.....	42

1. Introducción

Ante los desafíos globales, los Objetivos de Desarrollo Sustentable de la ONU [1] resaltan la necesidad urgente de equilibrar el progreso actual con la preservación de recursos para las futuras generaciones. Esta premisa es congruente con la transición energética, que figura en el ODS 7: Energía asequible y no contaminante [2]. Chile, con su vasto potencial en energías renovables, está estratégicamente posicionado para lograr una matriz energética sin fósiles y liderar la producción y exportación de Hidrógeno Verde. La Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde, lanzada en 2020, establece metas ambiciosas, como la producción del hidrógeno más económico a nivel mundial para 2030 y ser uno de los principales exportadores para 2040 [3]. Este marco impulsa la necesidad de investigaciones que respalden el desarrollo sostenible y la transición hacia fuentes de energía más limpias.

El hidrógeno verde, una forma innovadora de almacenar energía, se utiliza en diversas áreas, desde la industria hasta la movilidad diaria. No obstante, en el ámbito de la movilidad, hay desafíos relacionados con la capacidad de almacenamiento en condiciones ambientales específicas. Para lograr una capacidad suficiente, las tecnologías actuales requieren el almacenamiento a temperaturas muy bajas o altas presiones.

Normalmente, el hidrógeno se almacena en forma líquida a una temperatura de 20 K (-253°C) o en estado gaseoso a 700 bar y 233 K (-40°C). Este método implica altos costos energéticos y la construcción de sistemas seguros, especialmente en vehículos livianos. Un ejemplo de aplicación en condiciones gaseosas es la serie de vehículos Toyota Mirai [4]. Con el objetivo de mejorar esta situación, se están explorando enfoques alternativos como la adsorción y absorción, opciones más eficientes y versátiles. El Departamento de Energía (DOE) establece objetivos clave, como capacidad de almacenamiento y tiempo de carga, para asegurar la competitividad del hidrógeno verde [5].

En el ámbito de las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción, el Centro de Excelencia en Ingeniería de Almacenamiento de Hidrógeno (HSECoE) [6] en Estados Unidos ha simplificado las opciones de más de medio billón de combinaciones a solo cuatro. Estos incluyen tres sistemas específicos: el sistema Hex-Cell, que utiliza un

intercambiador de calor hexagonal en un recipiente de aluminio con material poroso; el sistema Helical Coil, emplea un intercambiador de calor en forma de espiral junto con material poroso; y el sistema MATI, que cuenta con microcanales internos y flujo de nitrógeno líquido con material compactado [7]. Estos avances son mejoras significativas en la búsqueda de tecnologías más eficientes y seguras para el almacenamiento de hidrógeno.

En el caso del sistema Hex-Cell, los carbones activados, tras décadas de estudio, se destacan como eficaces agentes de adsorción para el hidrógeno. Ante los desafíos críticos de almacenamiento, se compara minuciosamente diversos materiales con el objetivo de superar las limitaciones de los sistemas de hidrógeno comprimido a altas presiones, buscando reducir riesgos y mejorar la viabilidad económica [7].

Esta memoria de título se sitúa en este contexto, evidenciar, mediante cálculos preliminares y modelación, el potencial teórico de almacenamiento de un carbón activado sintetizado en el laboratorio CarboCat del Departamento de Ingeniería Química (DIQ) [8] de la Universidad de Concepción. Este material, destacado como adsorbente en condiciones criogénicas, se compara preliminarmente con otros adsorbentes. Los resultados proporcionan información clave para un análisis más profundo del comportamiento del carbón activado en sistemas de almacenamiento de hidrógeno para vehículos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar el comportamiento de la etapa de llenado de un estanque de almacenamiento de hidrógeno basado en adsorción en carbón activado, en función de condiciones relevantes.

2.2. Objetivos Específicos

1. Estudiar el comportamiento de carbón activado como agente adsorbente para almacenamiento de hidrógeno.
2. Formular y validar un modelo simple de la etapa de llenado de estanque prototipo, de adsorción de hidrógeno en carbón activado.
3. Estudiar el efecto de condiciones operacionales relevantes previamente establecidas, sobre el comportamiento durante el llenado.

3. Marco Teórico

3.1. Almacenamiento de hidrógeno

3.1.1. Formas de almacenamiento de hidrógeno

En el ámbito del almacenamiento de energía, el hidrógeno emerge como una opción valiosa en sus estados gaseoso o líquido. Sin embargo, las condiciones extremas necesarias, como presiones elevadas entre 350 y 700 bar o temperaturas criogénicas de 20 K, resultan costosas de mantener. Para hacer este proceso más viable, se están explorando enfoques como el almacenamiento químico y físico. El almacenamiento químico implica la transformación del hidrógeno en otras sustancias, mientras que el físico destaca por el uso de materiales adsorbentes nanoporosos que lo retienen en su superficie [9]. La cantidad total de hidrógeno almacenado se calcula como la suma de la adsorción absoluta y lo contenido en los espacios restantes del estanque, expresado mediante la fórmula:

$$n_{tot} = n_{abs} + \rho_g * (V_V - V_a) \quad (1)$$

Donde n_{tot} representa la cantidad total del gas por masa de adsorbente, ρ_g es la densidad del gas, V_V es el volumen de vacío por masa de adsorbente obtenida mediante experimento de llenado con helio, y V_a es el volumen del gas adsorbido por masa de adsorbente [10].

Estos materiales buscan condiciones de almacenamiento más seguras y económicamente eficientes, al exhibir propiedades específicas como alta capacidad de adsorción, estructura de poros adecuada y estabilidad química. Este enfoque presenta soluciones más efectivas y sostenibles para el almacenamiento físico de hidrógeno [9].

3.1.2. Métodos de medición para el almacenamiento de hidrógeno

En el almacenamiento de hidrógeno en un estanque, se usan capacidades gravimétricas y volumétricas para evaluar la eficiencia frente a otros métodos y combustibles en términos de valor energético. La capacidad gravimétrica se refiere a la cantidad de masa o energía de hidrógeno disponible en relación con una base de masa específica, mientras que la capacidad volumétrica se centra en la disponibilidad en una base volumétrica, ya sea en el adsorbente, el estanque o el sistema completo. Estos términos son clave para entender y comparar la eficacia del almacenamiento de hidrógeno en distintos contextos, definiéndose las siguientes ecuaciones:

$$\% p/p = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{ads} + m_{sist}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\bar{V} = \frac{m_{H_2}}{V_{sist}} \quad (3)$$

Donde la ecuación (2) representa la capacidad gravimétrica y la ecuación (3) la volumétrica.

3.2. Almacenamiento de H₂ mediante de adsorción

3.2.1. Fenómenos de adsorción

La adsorción, esencial en varias disciplinas científicas, se refiere al proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones se adhieren a la superficie de un material, conocido como adsorbente. Este fenómeno encuentra su base en las fuerzas intermoleculares, destacando las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno, que facilitan la atracción y retención de sustancias en la interfaz del adsorbente y el adsorbato [11].

Los primeros indicios para cuantificar la adsorción son establecidos por la Teoría de Polanyi-Dubinin (1935). Dubinin y colaboradores encontraron que los carbones activos similares al grafito presentaban una curva muy parecida a la parte positiva de una distribución Gaussiana, siendo determinada la ecuación Dubinin-Radushkevich [12]:

$$x' = x'_0 * \exp\left(-B * \frac{T^2}{\beta^2} * \log^2 \frac{P_0}{P}\right) \quad (4)$$

Donde x' es la cantidad adsorbida, x'_0 es el límite de cantidad adsorbida característico del sólido poroso, y B y β son parámetros relacionados con la energía de adsorción. Según la relación matemática, se observa que la cantidad adsorbida aumenta con la presión y disminuye con el aumento de la temperatura. Esta relación se utiliza para elaborar isotermas de adsorción, que representan cómo varía el almacenamiento en función de la presión.

3.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son curvas que muestran la relación entre la cantidad de una sustancia adsorbida en una superficie sólida, denominada adsorbente, y la presión. Estas curvas se generan a temperatura constante. Dada su relevancia para comprender y cuantificar el impacto de las condiciones del proceso en la cantidad de sustancia que se adhiere al sólido, las isotermas de adsorción tienen aplicaciones significativas en campos como la separación de gases, purificación de líquidos y almacenamiento de energía.

Existen diversos modelos que mediante parámetros ajustados logran representar adecuadamente datos experimentales de diversas sustancias. Los más aplicados son los modelos de Langmuir, Toth, Sips, UNILAN, Virial y Dubinin-Astakhov (DA). Los cuales, al ser comparados en un rango de presión de 0 a 80 bar a temperaturas de 298, 313, y 338 K, demuestran que en general logran predecir bien la isoterma de adsorción del hidrógeno, destacando Langmuir y DA con errores mínimos del 2,2 y 2,3% [13].

En este trabajo se utilizará el modelo de Dubinin-Astakhov modificado. El modelo DA ha sido utilizado con éxito para representar isotermas de adsorción para carbones activados y MOFs. Para aplicar este modelo se requieren los datos experimentales de la adsorción según la presión y/o temperatura, con los cuales se calcula la adsorción en exceso del sistema, que se expresa con la siguiente ecuación [14]:

$$n_{exc} = n_{max} * \exp \left[- \left[\frac{RT}{E_a} \right]^m * \ln^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] - \rho_g * V_a \quad (5)$$

Donde n_{exc} corresponde a la adsorción en exceso en moles de hidrógeno por masa de adsorbente, definido por n_{max} que es la adsorción límite, P_0 es la presión pseudo-estacionaria, E_a la energía libre de adsorción, ρ_g la densidad del gas a la presión y temperatura del sistema, calculado a partir de valores reales [15] y V_a que representa el volumen de adsorción, asociado a los microporos y no al volumen vacío en el material adsorbente.

Además, se reconoce el primer término del lado derecho como la adsorción absoluta [10], como se muestra en la siguiente ecuación:

$$n_{abs} = n_{max} * \exp \left[- \left[\frac{RT}{E_a} \right]^m * \ln^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (6)$$

De las diversas formas de interpretar los parámetros del modelo DA, se ha confirmado que m , n_{max} , E_a , P_0 y V_a han de ser determinados con un ajuste a los datos experimentales, considerando $m = 2$, n_{max} , P_0 y V_a como constantes y que la energía libre de adsorción, E_a , varía con la temperatura de forma lineal, siendo representado de la siguiente forma:

$$E_a = \alpha + \beta * T(K) \quad (7)$$

Estas condiciones permiten adaptar las isotermas en un rango de temperatura desde los 77 hasta 298 K, incluyendo los extremos, proporcionando un marco integral para la modelación [14].

3.2.3. Materiales adsorbentes y la influencia de la densidad, porosidad y volumen de poros en la adsorción

En términos generales, el incremento en el volumen del estanque conlleva una mejora en la eficiencia del almacenamiento de hidrógeno, específicamente en la capacidad gravimétrica. Este fenómeno se explica porque el aumento del volumen y la cantidad de adsorbente en el recipiente experimenta un crecimiento más pronunciado en comparación con la masa o el material del sistema. En otras palabras, un estanque de mayor volumen tiene la capacidad de albergar una mayor cantidad de adsorbente, lo que resulta en una mayor retención de hidrógeno total por unidad de masa del adsorbente. Este aumento proporcional en la capacidad gravimétrica es un factor clave para optimizar el diseño de estanques de almacenamiento de hidrógeno y mejorar su eficiencia. Por ejemplo, el aumento de volumen del estanque desde 2,5 a 125 L genera un aumento de la capacidad gravimétrica de 2,5 % p/p a casi un 3 % p/p para el material AX-21 en condiciones de 77 K y 150 bar.

La comprensión de este efecto es esencial para el diseño y la optimización de sistemas de almacenamiento de hidrógeno, ya que proporciona una base para maximizar la capacidad de retención de hidrógeno, mejorando así la eficiencia global del proceso de adsorción. Jingyao Yang, destaca la relevancia de este fenómeno, subrayando su importancia en la investigación y desarrollo de tecnologías avanzadas de almacenamiento de hidrógeno [16].

3.2.4. Efecto del volumen del estanque en la capacidad de adsorción

La búsqueda de materiales adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno es un tema de gran interés en la investigación actual. Entre los materiales más prometedores se encuentran los carbones activados y los materiales organometálicos estructurados (MOFs: Metal-Organic Frameworks) [7]. En particular, los carbones activados son altamente porosos y muchas veces se someten a procesos de purificación para lograr una capacidad de adsorción óptima, mientras que los MOFs son materiales porosos con una estructura cristalina formada por la unión de iones metálicos con moléculas orgánicas. Ambos son objeto de una investigación extensa en el campo del almacenamiento de hidrógeno [17].

Un estudio ha clasificado las diversas capacidades gravimétricas de carbones activados y MOFs, estableciendo relaciones con la densidad aparente, la porosidad y el volumen de poros [16]. Dependiendo de las condiciones en que se realicen las pruebas de adsorción los

materiales se comportan de forma distinta, en este caso se comparan dos condiciones a la misma temperatura de 77 K, pero a presiones de 1 MPa y de 35 MPa.

Los materiales evaluados para aquella investigación corresponden a los siguientes:

- AX-21 o MAXSORB-30: Carbón activado comercial elaborado a partir de la activación alcalina (KOH) y coque de petróleo con un área superficial (BET) de 3244 m²/g [18].
- CNS-201: Carbón activado obtenido mediante pirólisis de cáscara de coco con un área superficial (BET) de 1095 m²/g [18].
- MOF-5 o IRMOF-1: material metal organometálico poroso con una superficie BET de 3800 m²/g formado por Zn₄O y ácido 1,4-bencenodicarboxílico, con nodos tetra nucleares y una estructura general cúbica, que resiste una presión de hasta 350 bar [19].
- MOF-177: Posee poros más grandes en comparación al MOF-5 y una superficie BET de 4750 m²/g. Por lo que mejora su capacidad de almacenamiento respecto a la masa, pero disminuye respecto al volumen [20].
- Cu-BTC: Es un MOF con un área superficial de 1570 m²/g, su abreviación proviene del nombre copper (II) benzene-1,3,5-tricarboxylate y posee una simetría cúbica, elaborado por medio de síntesis hidrotérmica a una temperatura entre 383 y 423 K, usando una solución acuosa de benceno-1,3,5-tricarboxílico y nitrato cúprico durante 18 horas [21].
- MOF-210: Compuesto por Zn₄O y ligantes orgánicos lineales, que son el BPDC y trigonales BTE, siendo bifenildicarboxilato y bencen-1,3,5-triiltris(etino-2,1-diil) tribenzoato respectivamente. Posee un área superficial de 10.450 m²/g, aun mayor al MOF-177 [22].

Los resultados presentados en la Figura 3.1 revelan que, a temperaturas de 77 K y 35 MPa, existe una tendencia general de aumento en las capacidades gravimétricas a medida que se incrementa la porosidad. Destaca, en particular, el material MOF-210, mientras que el carbón activado AX-21 mantiene la cuarta adsorción más elevada, aproximadamente un 6 % p/p. Este patrón se observa de manera similar al evaluar el volumen de los poros. Sin embargo, no se puede establecer una relación clara con la densidad aparente [16].

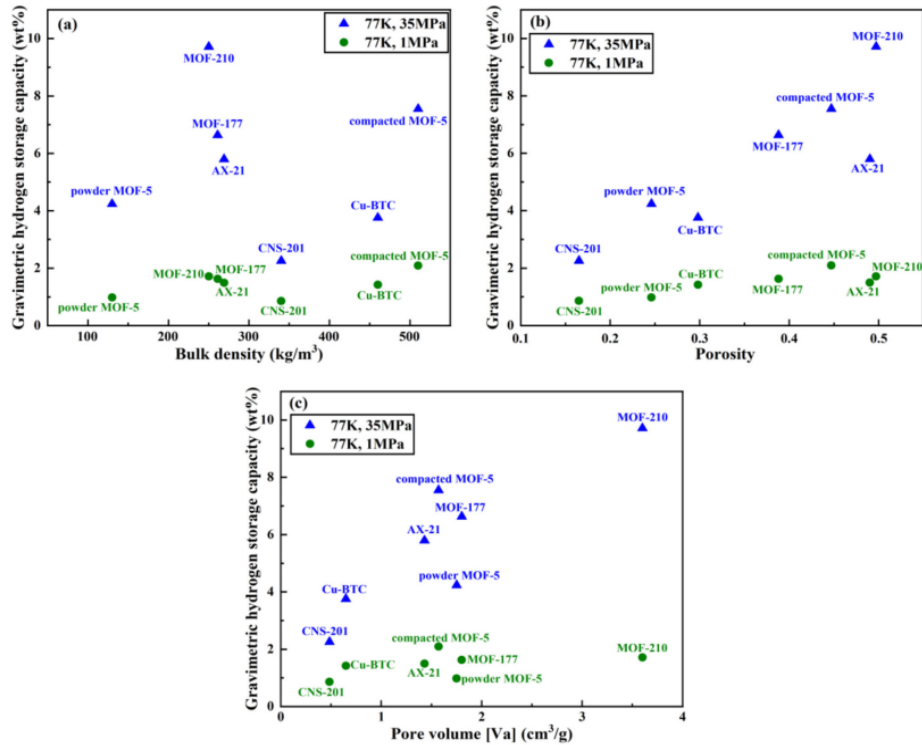


Figura 3.1 Efecto de la densidad aparente (a), porosidad (b) y el volumen de poros (c) en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K, 1 MPa y 35 MPa [16].

Bajo condiciones de temperatura ambiente y presión moderada (298 K y 3 MPa), la adsorción es mucho menor debido a la temperatura. Aun así, se destaca la capacidad gravimétrica del AX-21 con un 0,30 % p/p frente al 0,25 % p/p del MOF-177, a diferencia de la condición con menor temperatura como se mencionó previamente. Esta situación persiste incluso al superar la barrera de los 4 MPa, momento en el cual el material MOF experimenta un aumento adicional en su capacidad de adsorción [16].

3.3. Prototipos de almacenamiento de H₂ mediante fisisorción

Debido a que la reacción de adsorción es exotérmica, el aumento de temperatura durante la carga del hidrógeno afecta negativamente la eficiencia y la capacidad de almacenamiento. Por ello, se estudian métodos para extraer energía y mantener las condiciones de operación teniendo en cuenta que los materiales adsorbentes poseen una baja conductividad térmica. Entre la gran cantidad de sistemas que se han ideado para este propósito, el Centro de Excelencia en Ingeniería de Almacenamiento de Hidrógeno (HSECoE) [6] ha identificado dos prototipos principales Hex-Cell y MATI, que tienen el potencial de cumplir con los objetivos de rentabilidad y seguridad establecidos por el Departamento de Energía (DOE)

[7]. Sus nombres obedecen a los medios de intercambio de calor utilizados y se muestran en la Figura 3.2.

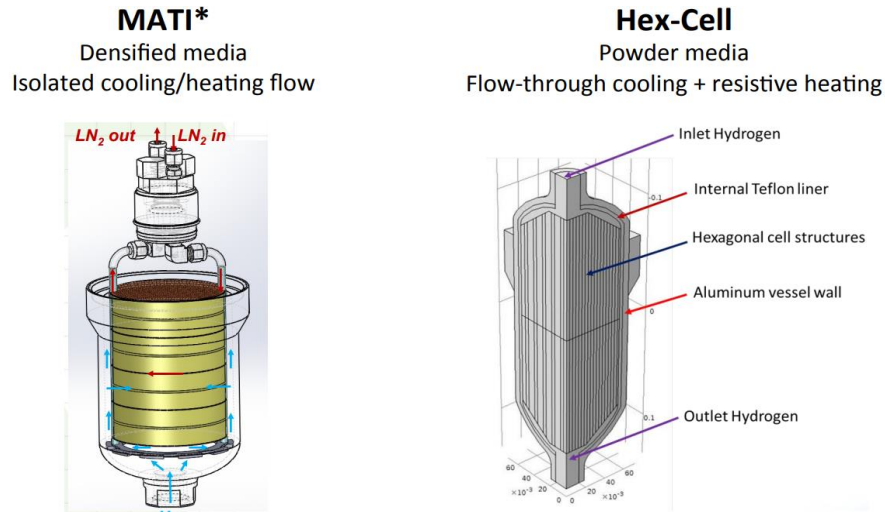


Figura 3.2 Estructura interna de los modelos MATI (izquierda) y Hex-Cell (derecha) [7].

3.3.1. Sistema Hex-Cell

Este sistema tiene un intercambiador de calor interno llamado Hex-Cell, que consta de canales hexagonales longitudinales diseñados para un flujo transversal de hidrógeno. Utiliza un sistema de enfriamiento de flujo continuo de hidrógeno denominado Flow-through cooling. Mantiene una temperatura de 77 K, fluyendo a través del adsorbente, de esta forma el hidrógeno no adsorbido es recirculado y enfriado manteniendo las condiciones adecuadas. Para la desorción, cuenta con resistencias calefactoras para aumentar la temperatura y mantener presión de operación para el sistema.

El sistema Hex-Cell utiliza un recipiente a presión, pressure vessel (PV), de aluminio Tipo 1, con una relación L/D de 2:1 y factor de seguridad 2.5, elegido por su menor costo. A pesar de ser más difícil de instalar en vehículos, la relación L/D optimiza las capacidades volumétricas y gravimétricas sin aumentar significativamente el volumen para presiones <100 bar. El PV tiene aislamiento al vacío de 1" y carcasa de aluminio de 2 mm. Se optó por sistemas de tanque único para minimizar masa, volumen y costo. Aguas abajo, el Sistema Auxiliar (BOP) incluye un intercambiador de calor de acondicionamiento de H₂ para calentar el H₂ a la celda de combustible por encima de -40 °C o 233K, utilizando el calor residual. La presión del riel de la celda de combustible se mantiene a 5 bar mediante dos reguladores de presión junto al intercambiador de calor [23].

3.3.2. Sistema MATI

El sistema MATI (Modular Adsorbent Tank Insert), desarrollado por la Universidad Estatal de Oregón (OSU) para el Centro de Excelencia en Ingeniería de Almacenamiento de Hidrógeno (HSECoE), es un intercambiador de calor aislado de microcanales con MOF-5 como adsorbente. Utiliza nitrógeno líquido que fluye a través de los microcanales para enfriar el material adsorbente compactado mientras se introduce hidrógeno, alcanzando así la presión y temperatura de operación. Para la desorción, cuenta con un sistema de combustión de hidrógeno que utiliza hasta un 0,5% del flujo de hidrógeno para lograr el aumento de temperatura necesario. El recipiente a presión del sistema MATI es también aluminio Tipo 1, factor de seguridad de 2.5 respecto a la presión de operación, y una relación L/D de 2:1 para optimizar el volumen de almacenamiento y materiales. Similar al sistema Hex-Cell, el recipiente está envuelto con aislamiento al vacío de múltiples capas y una carcasa exterior de aluminio. El sistema MATI incluye componentes diferentes al sistema Hex-Cell, como un intercambiador de calor de acondicionamiento de H₂ y un micro-combustor. También incorpora componentes y tuberías adicionales para admitir múltiples pasadas entre el recipiente a presión y el intercambiador de calor de acondicionamiento de H₂ [23].

3.3.3. Experimentos de carga de hidrógeno

En la investigación sobre el proceso de carga y descarga de diversos sistemas de almacenamiento de hidrógeno, se pueden encontrar comportamientos similares en variables como la presión y el flujo de carga. La presión del sistema aumenta linealmente hasta alcanzar la presión de operación, por lo que el tiempo para alcanzar las condiciones de operación está inversamente relacionado con la presión, como es demostrado por Corgnale (2019) [24]. En cuanto al impacto en el flujo durante el proceso de llenado del estanque, la consistencia de esta observación se respalda mediante los datos proporcionados por Hermosilla (2006) [25] y Corgnale (2019). Se confirma que el flujo se mantiene constante a medida que el estanque se llena, pero experimenta un descenso abrupto cuando el sistema se acerca al llenado completo. Este descenso se vuelve más pronunciado, especialmente en condiciones de mayor flujo, como se ilustra de manera evidente en la Figura 3.3.

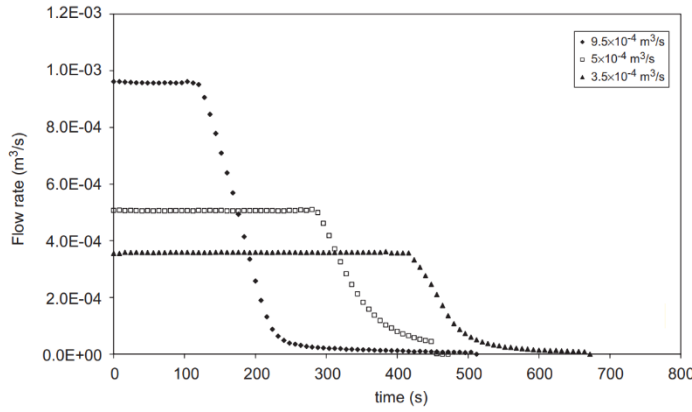


Figura 3.3 Flujos de carga evaluados por Hermosilla en su experimento [25].

3.3.4. Modelo dinámico para el proceso de carga de hidrógeno

Para evaluar cómo varía la masa a lo largo del estanque de almacenamiento de hidrógeno a través del tiempo se requiere de la ecuación de conservación de masa, dependiente del tiempo y de los ejes espaciales en que sea afectado el sistema. La siguiente ecuación muestra su aplicación a un sistema de adsorción de hidrógeno para almacenamiento.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = S \quad (8)$$

Donde ρ es la densidad del hidrógeno gaseoso $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$, v es la velocidad superficial a la cual ingresa el hidrógeno $\left(\frac{m}{s}\right)$ y S representa la fuente másica $\left(\frac{kg}{m^3 s}\right)$.

El término S se refiere a la masa que fluye en un espacio determinado según el tiempo. Suponiendo que la velocidad de la adsorción es muy rápida, este término es derivado según la base de un equilibrio usando la siguiente ecuación:

$$S = -M_{H_2} * \rho_{ads} * \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} * \frac{\partial n_{ads}}{\partial t} \quad (9)$$

Donde ε es la porosidad del lecho, ρ_{ads} la densidad del adsorbente $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ y $\frac{\partial n_{ads}}{\partial t}$ la velocidad de la adsorción $\left(\frac{mol}{kg s}\right)$. Para simplificar la ecuación, se supone en este trabajo que el flujo varía solo en la dirección axial y se resuelve mediante el método de diferencias finitas. El sistema, descrito por Hermosilla, presenta un estanque de almacenamiento alimentado por un tubo de 2 mm de diámetro que se expande repentinamente a un recipiente cilíndrico de 100 mm de diámetro, excluyendo la región inicial donde el gas se expande.

3.4. Estado actual del uso de H₂ en automóviles ligeros

Uno de los automóviles que lleva más tiempo en el mercado (desde 2015) funcionando con sistema de almacenamiento de hidrógeno es el Toyota 'Mirai'. Opera con hidrógeno a alta presión, dos estanques a presiones de 70 MPa, temperatura de -40°C y volúmenes de 60 y 62 litros. El tiempo de llenado es de poco más de 3 minutos. En estas condiciones logra una capacidad gravimétrica del 5,7% p/p [4].

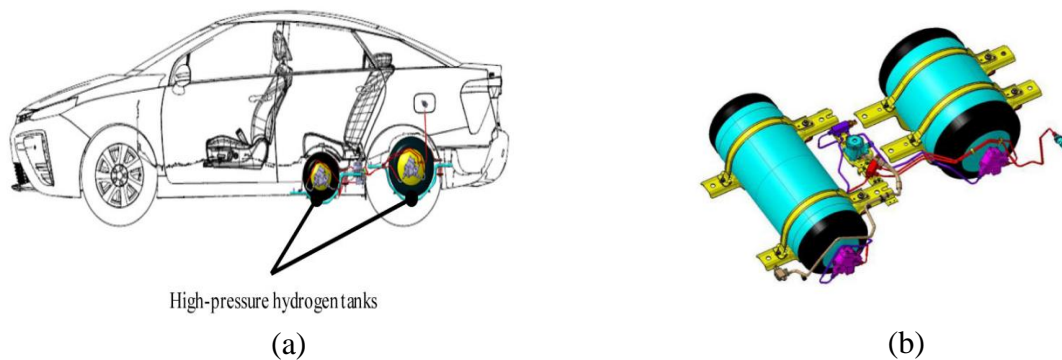


Figura 3.4 Disposición de los estanques presurizados en el vehículo Toyota Mirai (a) y apariencia externa de los estanques presurizados (b) [4].

En años recientes, se han lanzado modelos de automóviles más actualizados, como el del 2023, clasificado como tipo 4. Este vehículo presenta un volumen de 142,2 litros dividido en 3 estanques sin material adsorbente, con una presión máxima de llenado de 87,5 MPa en 5 minutos, una presión operativa de 70 MPa y una capacidad de almacenamiento de 5,6 kg de hidrógeno, cumpliendo con las normativas del Departamento de Energía (DOE).

Otras compañías automotrices, como Hyundai con la serie Nexa, también ofrecen vehículos con sistemas de almacenamiento a alta presión sin material adsorbente con una capacidad de 156,6 litros de hidrógeno, una presión de almacenamiento de 87,5 MPa y una presión operativa de 70 MPa, almacenando 6,33 kg de hidrógeno [26].

3.4.1. Objetivos de rendimiento

El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) es una agencia gubernamental que impulsa políticas y programas energéticos en el país. Uno de sus programas, denominado 'Office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY', se centra en eficiencia energética y energías renovables. Sus metas incluyen reducir la dependencia de combustibles fósiles, disminuir emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la

sostenibilidad energética en los Estados Unidos. Reconocido globalmente, el DOE colabora con el Consejo Estadounidense de Investigación Automotriz (USCAR) y empresas energéticas para establecer objetivos técnicos para sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos ligeros. Estos objetivos abarcan capacidad, costo, durabilidad, rango de carga, calidad del combustible, inactividad, y salud y seguridad ambiental.

Para propósitos de esta memoria de título, se evaluarán los resultados respecto a los puntos 1, 2 y 5, este último sólo en la carga. La siguiente tabla presenta los objetivos de acuerdo con los apartados mencionados:

Tabla 3.1: Objetivos DOE para almacenamiento de hidrógeno año 2025 y final.

Parámetro	Unidades	2025	Final
Capacidad gravimétrica	kg H ₂ /kg sistema	0,055	0,065
Capacidad volumétrica	kg H ₂ /L sistema	0,04	0,05
Tiempo de carga	min	3-5	3-5

Se han establecido metas para el año 2025 y el llamado "Final" (o 'Ultimate'), originalmente denominado así debido a que representa los valores que permitirían la adopción generalizada de hidrógeno como combustible en la mayoría de los vehículos livianos. Es importante tener en cuenta que los objetivos de capacidad gravimétrica y volumétrica se basan en la masa y el volumen total del sistema, abarcando estanque, materiales, válvulas, reguladores, tuberías, soportes, aislamiento, capacidades adicionales de enfriamiento y cualquier otra estructura en el sistema. No obstante, en situaciones donde el sistema pueda acomodarse fácilmente y ofrezca ventajas en otros aspectos de los objetivos, no es estrictamente necesario cumplir con el objetivo de capacidad volumétrica [5].

3.4.2. Seguridad y regulaciones

Según el DOE, el sistema de almacenamiento de hidrógeno debe cumplir con las normas SAE J2719 e ISO/PDTS 14687-2 que se refieren a la calidad del hidrógeno utilizado en celdas de combustibles y su uso como tal, en cuanto la seguridad se refiere, ha de cumplir con la norma SAE J2579, una definición más profunda de estas normas puede ser encontrada en Anexo 8.1. Estos estándares son fundamentales para garantizar la calidad y la seguridad en la utilización del hidrógeno en vehículos de pila de combustible, y ayudan a establecer directrices claras para los fabricantes y la industria en general [27].

4. Metodología

La metodología adoptada aborda de manera integral el desafío del almacenamiento de hidrógeno, incorporando tres elementos clave: recopilación de información, la determinación de la capacidad máxima de adsorción mediante el método de Dubinin-Astakhov con análisis correspondientes de variación de condiciones de temperatura y volumen de almacenamiento, y un modelo de llenado que incluye simulaciones para evaluar el impacto de diversas variables. Este enfoque no sólo se centra en la comprensión teórica, sino también en la simulación y evaluación práctica del comportamiento de sistemas de almacenamiento de hidrógeno en diversas condiciones. Esto establece una base sólida para futuros análisis y decisiones.

4.1. Recopilación de información general

La recopilación de información se llevó a cabo mediante la exploración de diversos estudios centrados en la adsorción de hidrógeno, con especial énfasis en materiales adsorbentes, como carbones activados. Se revisaron, además, desarrollos de diseños de estanques con variadas metodologías, proporcionando una comprensión profunda de las tendencias y enfoques previos en el campo.

La investigación se extendió a fuentes suministradas por el Departamento de Energía de EE. UU., buscando alinear la investigación con los objetivos específicos del DOE para el almacenamiento de hidrógeno. Se indagó en la literatura existente sobre productos actuales que incorporan hidrógeno para vehículos ligeros.

La selección estratégica de bases de datos, como Web of Science (WOS), Science Direct, Google y DOE, permitió un acceso integral a la información relevante. Durante esta fase, se emplearon palabras clave específicas, tales como “Design tank for hydrogen”, “Adsorption hydrogen storage tanks”, “Portable hydrogen tank”, entre otras, para garantizar una búsqueda precisa y completa. Este proceso de revisión de literatura sentó las bases necesarias para contextualizar y fundamentar la investigación en el contexto actual de almacenamiento de hidrógeno.

4.2. Análisis del material adsorbente y modelo de adsorción

La validación del modelo de adsorción Dubinin-Astakhov modificado se realiza para los resultados de Corgnale (2019) con el material MOF-5, en el cual se realizan dos pruebas de llenado de forma estática y dinámica denominados como “Direct Charging” y “Expansion”, respectivamente. El modelo ha representado adecuadamente el comportamiento de carbones activados y MOFs. Sus resultados son comparados con los datos de Ford Motor Company. Con respecto a sus experimentos, enuncian el siguiente ajuste de parámetros:

Tabla 4.1 Parámetros ajustados para modelo DA a 77K de MOF-5 [24].

n_{max} mol H ₂ / kg ads	E_a J/mol		P_0 Mpa	V_a m ³ /kg ads
	α J/mol	β J/molK		
96,4	2985	15,3	1387	0,0017

Luego, se aplica el modelo DA a la adsorción en un carbón activado sintetizado en el laboratorio CarboCat del Departamento de Ingeniería Química (DIQ) [8]. Este carbón activado será denominado como KOH-AC. El material posee un área superficial de 2700 m²/g y debido a que es similar con el material comercial disponible MAXSORB-30, con un área superficial de 3282 m²/g, se adoptan su porosidad y densidad [18]. Sus principales características están en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Características principales del material KOH-AC.

Material	Área superficial BET (m ² /g)	Densidad (kg/m ³)	Porosidad
KOH-AC	2700	300	0,49

En esta fase, se adoptó el método de Dubinin-Astakhov (ecuación (5)) para la caracterización de la adsorción de hidrógeno, tras considerar principalmente las contribuciones de dos autores destacados. Richard desarrolló y evaluó el modelo modificado de Dubinin-Astakhov, abarcando un rango de temperatura desde 30 K hasta 298 K y presiones de hasta 60 bar [14]. Por otro lado, Esfandian llevó a cabo la evaluación de diversos modelos para determinar su correspondencia con los datos experimentales durante la adsorción a temperaturas de 298 K, 313 K, y 338 K, en un rango de presiones que varió de 0 a 80 bar [13].

Los datos experimentales sobre la isoterma de adsorción simulados con el modelo de Dubinin-Astakhov, fueron proporcionados por CarboCat utilizando un equipo Quantachrome INSTRUMENT. Se utilizó una muestra de 0,2766 gramos a 77,35 K, con 32 puntos de presión distintos, alcanzando una presión máxima de 101 bar. En una segunda evaluación, a una temperatura de 298,15 K, se analizaron 22 puntos, llegando a una presión máxima de 104 bar. La información adicional sobre la naturaleza de los datos experimentales incluye el uso del modelo EOS (ecuación de estado) de Helmholtz para el adsorbato. La fecha de análisis fue el 22 de septiembre de 2023, y se aplicaron condiciones de control de temperatura mediante un He Cryo-Cooler, un refrigerador que permite alcanzar y mantener temperaturas criogénicas.

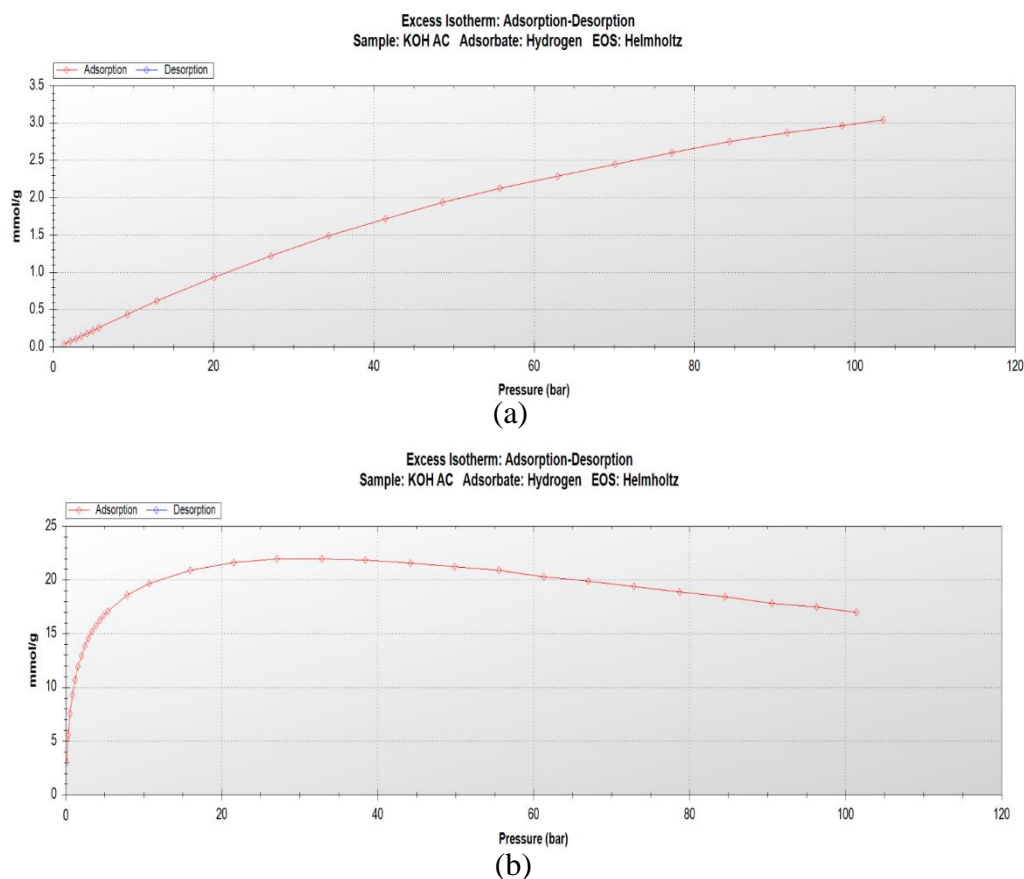


Figura 4.1 Isotherma en exceso experimental de KOH-AC a 298 K (a) y 77 K (b), obtenidos por Quantachrome INSTRUMENTS.

La obtención de los parámetros mencionados se llevó a cabo utilizando el complemento Solver de Excel. Este proceso se centró en minimizar el error cuadrático medio, buscando una curva que replicara de manera óptima los datos experimentales. Se aseguró que los

parámetros obtenidos fueran del mismo orden de magnitud que aquellos revisados en la bibliografía.

4.3. Modelo de llenado y estudio de las condiciones

Para simular el comportamiento de la capacidad volumétrica de almacenamiento en un estanque con material adsorbente en función del tiempo, se desarrolla la ecuación (8) y para profundizar en el modelo se recomienda revisar el estudio de Hermosilla [25]. Este enfoque se respaldó mediante el análisis del desarrollo de la presión a lo largo del tiempo durante la carga del recipiente, lo que permitió verificar la influencia de la adsorción en la densidad del gas.

La eficiencia en la carga de depósitos de almacenamiento de hidrógeno depende principalmente del flujo volumétrico, la temperatura y el volumen del depósito. El flujo volumétrico afecta directamente al tiempo de carga, mientras que la temperatura influye en la adsorción, especialmente en condiciones criogénicas. Se supuso una temperatura constante en el análisis. El volumen del depósito es crucial para lograr un mayor almacenamiento. Estos tres factores son los focos principales de investigación. Además, se considera esencial la consecución de objetivos establecidos por el Departamento de Energía (DOE).

4.3.1. Evaluación y ajuste del modelo de adsorción

Antes del desarrollo del modelo para la carga de hidrógeno, se realiza la evaluación del rendimiento de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, en los que no sólo se tiene en cuenta la capacidad de adsorción del material, sino que también se considera la relación entre los espacios interparticulares e intraparticulares, conocidos como porosidad del lecho y del material, respectivamente. La porosidad del lecho se refiere al hidrógeno en estado gaseoso almacenado sin adsorber, mientras que la porosidad del material está relacionada con el hidrógeno adsorbido. Ambos aspectos son esenciales para un análisis completo de la cantidad de hidrógeno almacenado en un sistema relleno con material adsorbente. La evaluación del rendimiento se llevó a cabo mediante la aplicación de la ecuación (1), utilizando los valores de V_V y V_a detallados en la Tabla 8.2 de los anexos.

Con los datos de adsorción recopilados, la masa de adsorbente utilizada y las ecuaciones (2) y (3), se determina la capacidad gravimétrica y volumétrica del material. Este análisis se realiza utilizando un estanque especificado en la Tabla 4.3 de Corgnale [24], asegurando así una evaluación integral del rendimiento de los sistemas de almacenamiento considerados.

Tabla 4.3 Diseño y componentes del estanque de almacenamiento de 2L [24]

Estructura	Masa (kg)	Volumen (L)
Recipiente cilíndrico vacío	3,35	2,003
Calentadores y conectores	0,0314	0,008
Revestimiento de teflón	0,508	0,462
Celdas con forma de panel	0,0902	0,033

Para analizar el efecto en las capacidades gravimétricas y volumétricas de un sistema al aumentar las dimensiones y, por ende, modificar la masa, el volumen y la cantidad de adsorbente que la estructura puede albergar, se aplican las ecuaciones (2) y (3) en dos estanques de diferentes capacidades. Uno con una capacidad de 2 litros y un peso de 4 kg, según Corgnale [24], mientras que el otro cuenta con una capacidad de 122 litros y un peso de 88 kg, correspondiente al vehículo Toyota Mirai [4]. Se utilizan los valores de masa y volumen que ocupan los materiales MOF-5, KOH-AC y MAXSORB en la Tabla 4.4. Es relevante señalar que, para determinar cuánto adsorbente corresponde añadir, se considera una fracción de volumen de adsorbente con respecto al volumen total del recipiente, de un 62%. Este porcentaje tiene en cuenta que el espacio restante es ocupado por los calentadores, conectores, el revestimiento y las celdas con forma de panel.

Tabla 4.4 Cantidad mássica y volumétrica de adsorbente para un sistema de 2L y de 122L [13,21]

Material Adsorbente	2 L		122 L	
	Masa (kg)	Volumen (L)	Masa (kg)	Volumen (L)
MOF-5	0,27	1,2	16,6	75,9
KOH-AC	0,37	1,2	22,8	75,9
MAXSORB	0,37	1,2	22,8	75,9

4.3.2. Determinación y análisis de la capacidad de almacenamiento en sistemas de adsorción con carbón activado

Para comprender mejor los patrones y fenómenos asociados al llenado, se recurre a estudios previos significativos, como los llevados a cabo por Corgnale [24] y Hermosilla [25]. Identificando patrones generales en el proceso, como se ve en la Figura 3.3, lo que nos permite considerar su comportamiento del flujo de llenado en el desarrollo del modelo.

La aplicación del modelo matemático en MATLAB se lleva a cabo mediante el uso del comando “ode15s”, que resuelve la ecuación (8) describiendo la capacidad de almacenamiento volumétrico en función del tiempo. Con el objetivo de capturar las variaciones en distintas posiciones a lo largo del recipiente, se implementa el método de diferencias finitas con una discretización de once puntos, abarcando ambos extremos. Este enfoque permite analizar de manera precisa y detallada la evolución de la capacidad de almacenamiento a lo largo del tiempo y en diversas ubicaciones dentro del recipiente. La obtención de datos detallados sobre la variación temporal de la densidad en cada punto del eje z, del recipiente, se realiza mediante el uso del comando condicional 'if'. Los parámetros necesarios de los estanques son los presentados en la Tabla 4.5:

Tabla 4.5 Parámetros ajustados para modelo DA a 77K de MOF-5.

Estanque	Hermosilla	Hardy
V (sistema) m ³	0,002	0,164
V (adsorbente) m ³	0,0015	0,164
D _{in} m	0,096	0,5
L _{in} m	0,255	1
Porosidad de lecho	0,88	0,88

Se llevan a cabo simulaciones considerando flujos volumétricos variables para evaluar la relación entre la velocidad del flujo y el tiempo de llenado, por lo que se emplean modelos matemáticos para representar la dinámica del llenado y se ajustan parámetros según sea necesario. El modelo de llenado planteado se centra en la resolución de la ecuación (10):

$$\begin{aligned}
dp_dt(i, 1) = & -v_z * \frac{p(i) - p_{i1}}{deltaz} - MMH2 * rho_{ads} \\
& * \frac{1 - epsilon}{epsilon * 2 * (n0) * \left(Rg * \frac{Temp}{alfa + beta * Temp} \right)^2} \\
& * \log \left(\frac{Plim}{A * t + C} \right) * \left(1 * \frac{10^{-6}}{A * t + C} \right) \\
& * \exp \left(- \left(\left(Rg * \frac{Temp}{alfa + beta * Temp} \right)^2 \right) \right) * \left(\log \left(\frac{Plim}{A * t + C} \right)^2 \right) \\
& * A * 1000000
\end{aligned} \tag{10}$$

Donde dp_dt representa la ecuación diferencial para la capacidad volumétrica de almacenamiento en función del punto i , que corresponde a la posición en z , que es resuelta en función del tiempo aplicando el comando ‘ode15s’, v_z es la velocidad superficial real $\left(\frac{m}{s}\right)$ y se obtiene a partir de la ecuación (11):

$$v_z = F_i * \frac{densidad}{densidad'} * \frac{1000000}{\pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2} \tag{11}$$

Donde F_i es el flujo volumétrico estudiado, $densidad$ es la densidad inicial del sistema a la temperatura estudiada y 1 bar, $densidad'$ $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ es la densidad final del sistema a la temperatura estudiada y 100 bar y D es el diámetro del estanque. La cual, en conjunto con $p(i)$ $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$, que es la capacidad en función de z , p_{i1} $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ la condición de frontera y $deltaz$ (m) , la distancia entre cada punto z , representa la variación de la capacidad volumétrica de almacenamiento a lo largo del eje axial del estanque. El siguiente término es el desarrollo de la ecuación (9), donde $MMH2$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$ es la masa molar de hidrógeno, rho_ads $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ la densidad del adsorbente, $epsilon$ la densidad del lecho poroso, $n0$ $\left(\frac{mol_{H2}}{kg_{ads}}\right)$ corresponde a n_{max} , Rg $\left(\frac{J}{mol K}\right)$ la constante de los gases, $Temp$ (K) la temperatura, $alfa$ y $beta$ los parámetros de la energía de activación en la ecuación (7), $Plim$ (Mpa) corresponde a P_0 . En reemplazo del balance de momentum y en función de los resultados de Hermosilla

[25], se formula una correlación lineal de la forma $A * t + C$ para representar la variación de la presión en función del tiempo.

Los valores de n_0 , alfa, beta se encuentran en la Tabla 5.1 y dependen de la temperatura Temp escogida. Los parámetros $p(i)$ y t varían con la simulación, mientras que v_z , A y C cambian con las pruebas de flujo, temperatura y volumen, por tanto, son enunciados en sus respectivas secciones en los resultados. Los restantes 6 parámetros son resumidos en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Parámetros fijos del modelo simple de llenado

Parámetro	Valor
$pi_1 \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	7,45 (298K); 29,3 (77K)
$deltaz (m)$	0,02318
$MMH2 \left(\frac{kg}{mol} \right)$	0,002016
$rho_ads \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	300
epsilon	0,88
$Rg \left(\frac{J}{mol K} \right)$	8,314

Para una estimación inicial del tiempo requerido para cargar el recipiente con hidrógeno, basándose en el flujo volumétrico y la capacidad del recipiente, se realiza un cálculo teórico del tiempo de llenado con los dos parámetros recién mencionados. Este cálculo se expresa mediante la fórmula (12).

$$t' = \frac{n_{tot} * m_{ads} * 2,016}{densidad * F_i * 1000} \quad (12)$$

t' es el tiempo teórico en (s), n_{tot} corresponde a la ecuación (1), m_{ads} es la masa de adsorbente en kilogramos, $densidad$ es la densidad inicial del sistema a la temperatura estudiada y 1 bar, y F_i al flujo volumétrico estudiado.

La variación en la temperatura del sistema se explora mediante simulaciones que abarcan dos puntos 298K y 77K. Estos ajustes en la temperatura se evaluaron considerando parámetros como flujo volumétrico, velocidad superficial, tiempo de llenado teórico y la

ecuación de presión correspondiente, que se encuentra en la Tabla 8.3 de anexos. Debido al aumento de la adsorción de hidrógeno, se incrementa el rango máximo del flujo volumétrico con el objetivo de representar mejor la relación entre el flujo volumétrico y el tiempo de llenado en ambas temperaturas. El flujo volumétrico inicial se mantiene como F_0 y se añaden los flujos F_3 y F_4 , que corresponden a $1,6 \times 10^{-3}$ y $3,5 \times 10^{-3} Nm^3/s$ respectivamente. Con los datos obtenidos en base al modelo, se compara gráficamente el tiempo de llenado en función del flujo volumétrico a ambas temperaturas.

Para comprender la influencia del tamaño del estanque en el proceso de llenado, se realizan simulaciones con estanques de diferentes dimensiones. En primer lugar, se incorporaron las condiciones específicas del estanque definido por Hardy [10], según se detalla en la Tabla 8.4 de Anexos. En esta configuración, se ajustó el diseño del estanque utilizando 49,2 kg de material adsorbente en un recipiente de 1 metro de largo y 0,5 metros de diámetro, con una masa total de 56 kg.

La simulación adoptó la suposición de que el sistema se considera lleno cuando alcanza la capacidad de almacenamiento volumétrico de 26,1 kg/m³. Este enfoque facilitó la identificación de ajustes necesarios para alinear el modelo con los objetivos del DOE. Finalmente, se abordó la optimización del sistema para cumplir con los objetivos finales del DOE mediante SOLVER de Excel. Esto implicó determinar la cantidad precisa de material adsorbente requerida para lograr el objetivo de capacidad gravimétrica, lo que llevó a ajustes en el volumen del estanque de 164 a 262 litros.

5. Resultados y Discusión

En este capítulo, se presentan los resultados de la modelación y análisis del material adsorbente KOH-AC. Se valida la eficacia del método Dubinin-Astakhov para modelar la isoterma de adsorción en carbón activado y MOFs, ajustando los parámetros a los datos experimentales. Se realiza una comparación de la capacidad de almacenamiento del KOH-AC con otros materiales, considerando tanto la masa individual como el sistema completo. Finalmente, se simula el periodo de carga del sistema, explorando el impacto de variaciones en el flujo volumétrico, temperatura y volumen de almacenamiento.

5.1. Evaluación y ajuste del modelo de adsorción

5.1.1. Validación modelo Dubinin-Astakhov modificado

Al aplicar los parámetros de la Tabla 4.2 en el modelo se logran replicar gráficamente los resultados obtenidos por Corgnale (2019) en sus experimentos, evidenciado en la Figura 5.1 (a) y (b), siendo más preciso con el experimento de “Direct Charging – Run 1”. Los resultados expuestos están en la medida de capacidad de adsorción másica según la masa del material adsorbente en porcentajes, con respecto a la presión del sistema. Se mantiene una temperatura constante de 77 K, con una adsorción en exceso máxima entre 6 y 6,5 % p/p entre los 40 y 60 bar.

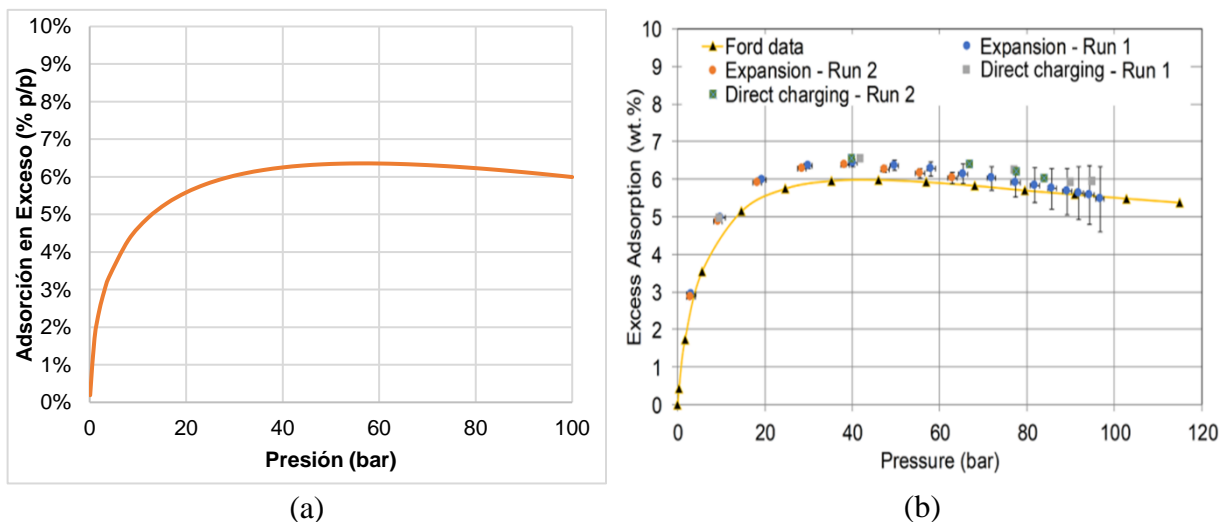


Figura 5.1 Isotherma en exceso para MOF-5 a 77 K, replica para la validación (a) y datos entregados por Corgnale 2019 (b).

5.1.2. Ajuste de parámetros del modelo DA para el carbón activado estudiado

Como fue mencionado en la sección 4.2, el ajuste de los parámetros del modelo DA se realiza mediante Solver minimizando el error cuadrático medio (Media Quadratic Error, MSE). Se calculan los valores para la adsorción en exceso, que luego son utilizados para la definición de la adsorción absoluta. En la Tabla 5.1 se presentan los parámetros y el error cuadrático medio obtenido para las temperaturas de 77 K y 298 K:

Tabla 5.1 Parámetros ajustados para modelo DA a 77 K y 298 K

Temperatura (K)	MSE	n_{max} (molH ₂ /kg)	E_a		P_0 (Mpa)	V_a (cm ³ /g)
			α (J/mol)	β (J/molK)		
298	4,73E-04	30,2	2000	22,3	766	0,918
77	2,25E-02	30,8	2000	17,9	19,8	0,918

Examinando los parámetros de otros materiales adsorbentes detallados en la Tabla 8.1 de los Anexos, se observa que todos están en el mismo orden de magnitud, excepto P_0 a 77 K. Este valor se encuentra entre uno y dos órdenes de magnitud inferiores a las cifras reportadas por otros investigadores; por ejemplo, el MAXSORB presenta un valor de 1470 MPa para este parámetro. Sin embargo, en el rango de presiones evaluado, esta discrepancia no tiene un impacto significativo, ya que nuestro enfoque se centra en lograr la mejor correspondencia con los datos experimentales. Los resultados de este ajuste de parámetros se presentan gráficamente en la Figura 5.2.

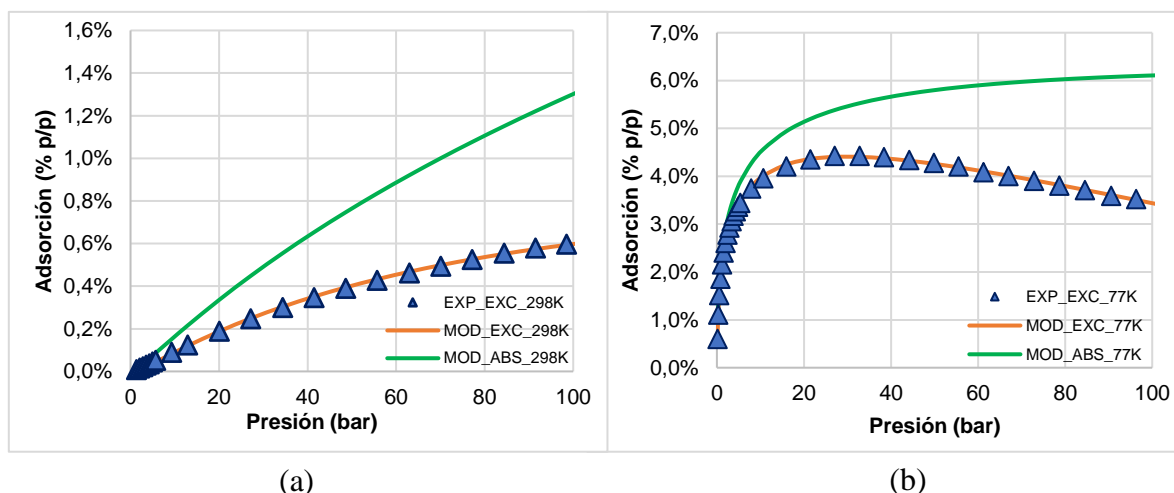


Figura 5.2 Isotherma absoluta y en exceso para carbón activado a 298 K (a) y 77 K (b) con modelo de Dubinin-Astakhov, datos de adsorción en exceso experimentales por Quantachrome INSTRUMENTS.

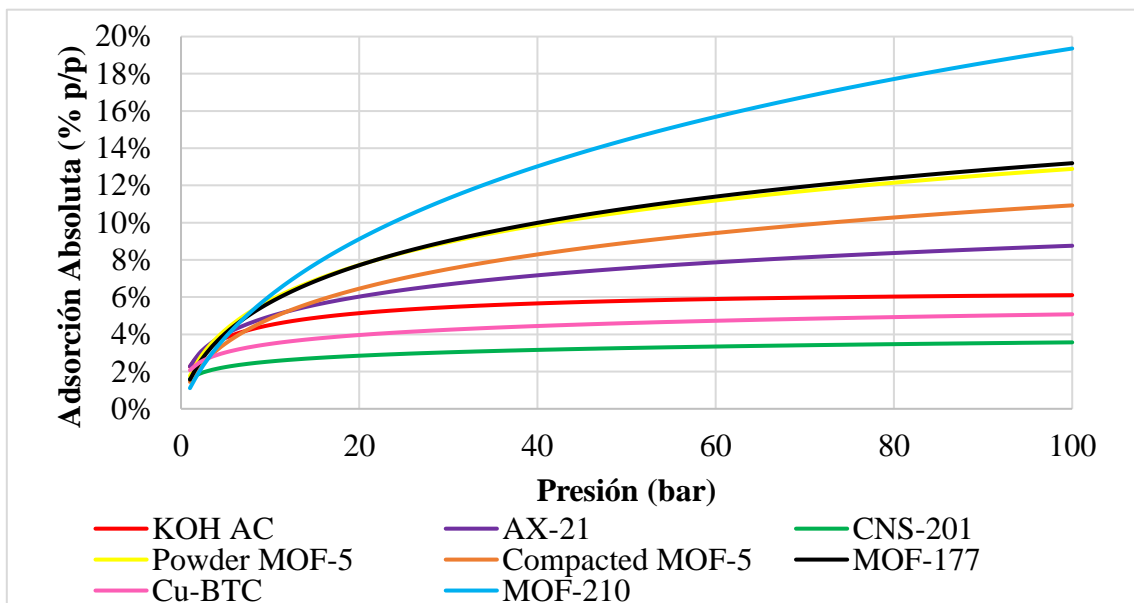
En primer lugar, se comparan los datos experimentales y los calculados en condiciones ambientales. Respecto a la adsorción en exceso, se aprecia claramente que los parámetros entregan un ajuste adecuado sobre los datos experimentales con un máximo de 0,6 % p/p. En base a este ajuste adecuado, se estudia la adsorción absoluta del adsorbente, la cual logra un 1,35 % p/p, por lo que por cada 100 gramos de adsorbente se almacena 1,35 gramos de hidrógeno.

En segundo lugar, se logra el ajuste esperado para las condiciones criogénicas de 77K, la adsorción en exceso presenta un máximo entre los 20 y 40 bar, más precisamente a 27 bar, donde se alcanza un 4,41 % p/p. En cuanto a la adsorción absoluta, esta aumenta en gran medida durante los primeros 20 bar y luego comienza a estabilizarse, llegando a un máximo de 6,11 % p/p a los 100 bar, esto implicaría que la curva está próxima a llegar a su punto máximo de adsorción. Para poder corroborarlo o desmentirlo, es necesario realizar experimentos de carga y comparar los resultados de esta con un sistema de almacenamiento sin material adsorbente, siendo la densidad y la masa que se ingresa al sistema los que definirán las conclusiones adecuadas. También, al disminuir la temperatura, se observa un aumento significativo en la capacidad de adsorción. En este caso, la adsorción absoluta se incrementó 4,5 veces en comparación con las condiciones normales. A 77 K, cuando la adsorción en exceso alcanza su punto máximo, contribuye en un 81% a la adsorción total. A medida que la presión aumenta hasta los 100 bar, esta contribución disminuye al 56%, en comparación con el 45% en condiciones normales a 100 bar. Esto refuerza la importancia de la adsorción en exceso a temperaturas más bajas.

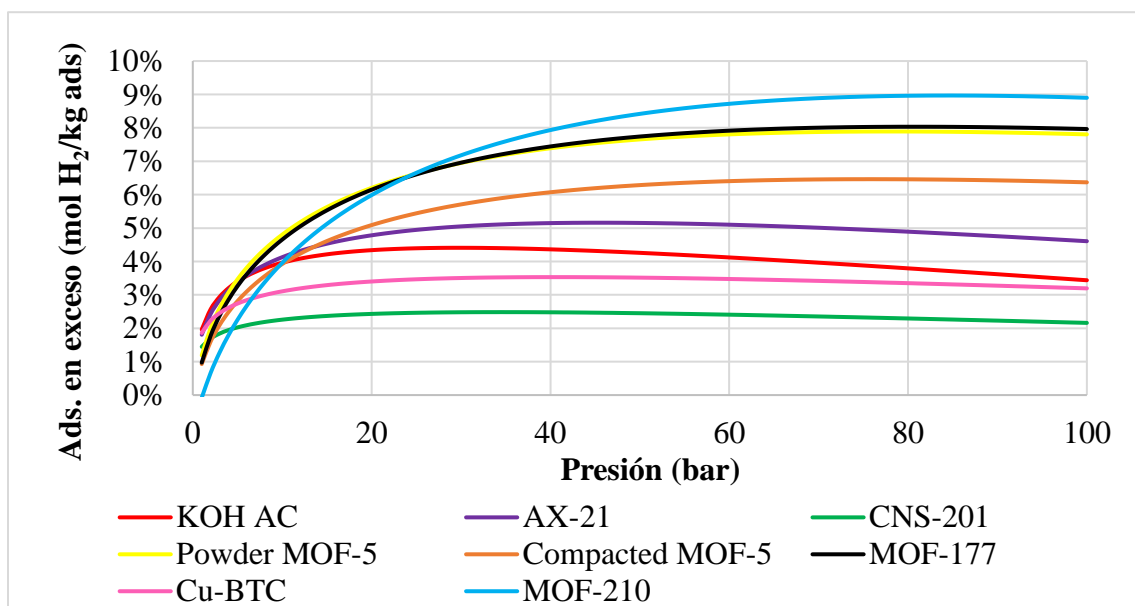
5.1.3. Comparación y análisis sobre el rendimiento con otros materiales adsorbentes

Para evaluar el desempeño del carbón activado objeto de estudio en comparación con otros materiales adsorbentes a 77 K, se aplicó el modelo DA y se representaron gráficamente los resultados de los siete materiales mencionados en la Tabla 8.1 de los Anexos. Estos datos se presentan en la Figura 5.3, donde se observa que los valores máximos son alcanzados por el MOF-210, registrando un 19,4 % p/p de adsorción absoluta y un 9 % p/p en exceso, mientras que los mínimos corresponden al CNS-201, con un 3,6 % p/p y un 2,2 % p/p, respectivamente. Es relevante señalar la posición del carbón activado bajo estudio, ubicándose por encima del Cu-BTC y por debajo del AX-21. Este último, ampliamente

reconocido y utilizado en investigaciones y experimentos, lo que sugiere un potencial en la aplicación del material estudiado como medio de almacenamiento.



(a)



(b)

Figura 5.3 Adsorción absoluta (a) y en exceso (b) del modelo DA para 7 materiales definidos a 77 K.

5.2. Determinación y análisis de la capacidad de almacenamiento en sistemas de adsorción con carbón activado

5.2.1. Capacidad gravimétrica y volumétrica en sistemas de almacenamiento

En los resultados expuestos, se enfatiza el análisis detallado de la interrelación entre la adsorción total, la masa de adsorbente y las capacidades gravimétricas y volumétricas. Este enfoque exhaustivo proporciona una visión integral de la eficacia de los materiales adsorbentes examinados en el estudio.

En la Figura 5.4, se presentan los resultados de la capacidad gravimétrica y volumétrica a 77 K basados en los materiales adsorbentes MOF-5 [24], MAXSORB [10] y KOH-AC. Se observa un aumento con respecto a lo obtenido en la sección anterior al considerar tanto el hidrógeno comprimido como el adsorbido. Se emplean 0,27 gramos de MOF-5, 0,37 gramos de MAXSORB y KOH-AC como referencia, en función del volumen disponible en el estanque. En la sección previa, se determinó que la capacidad máxima de adsorción absoluta para el KOH-AC es del 6,11 % p/p; este valor aumenta a un 10,6 % p/p, manteniendo una diferencia de 1 % con respecto al material MAXSORB. La capacidad volumétrica alcanzada es de 35,6 kg/L de material adsorbente para el KOH-AC, mientras que el material MAXSORB logra 39,2 kg/L.

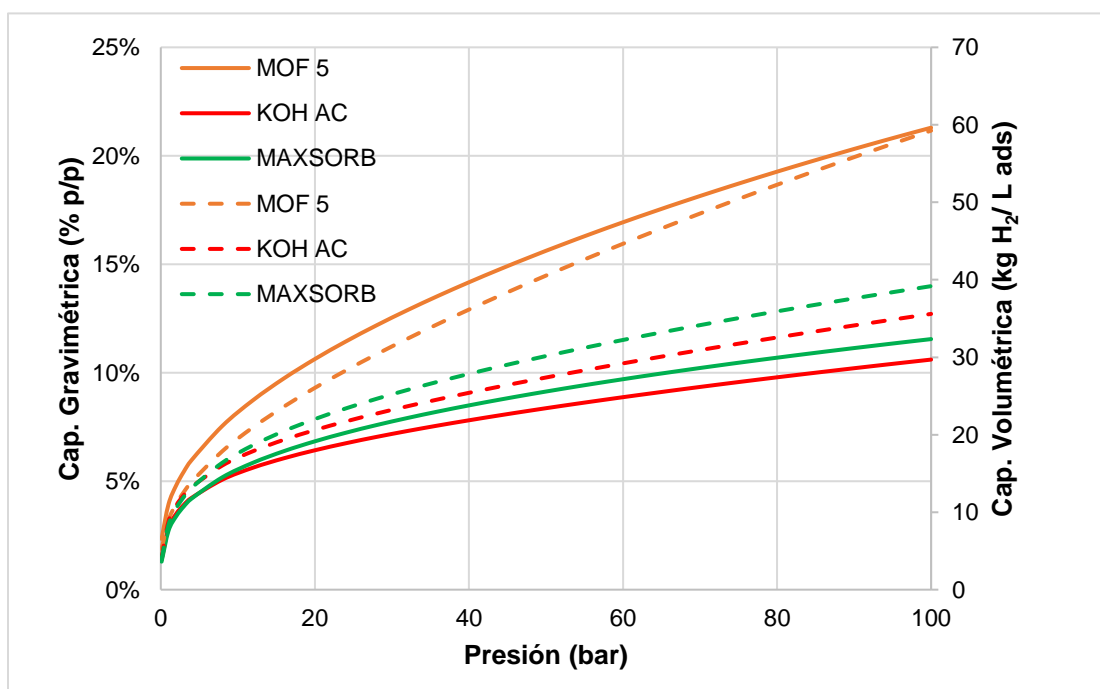
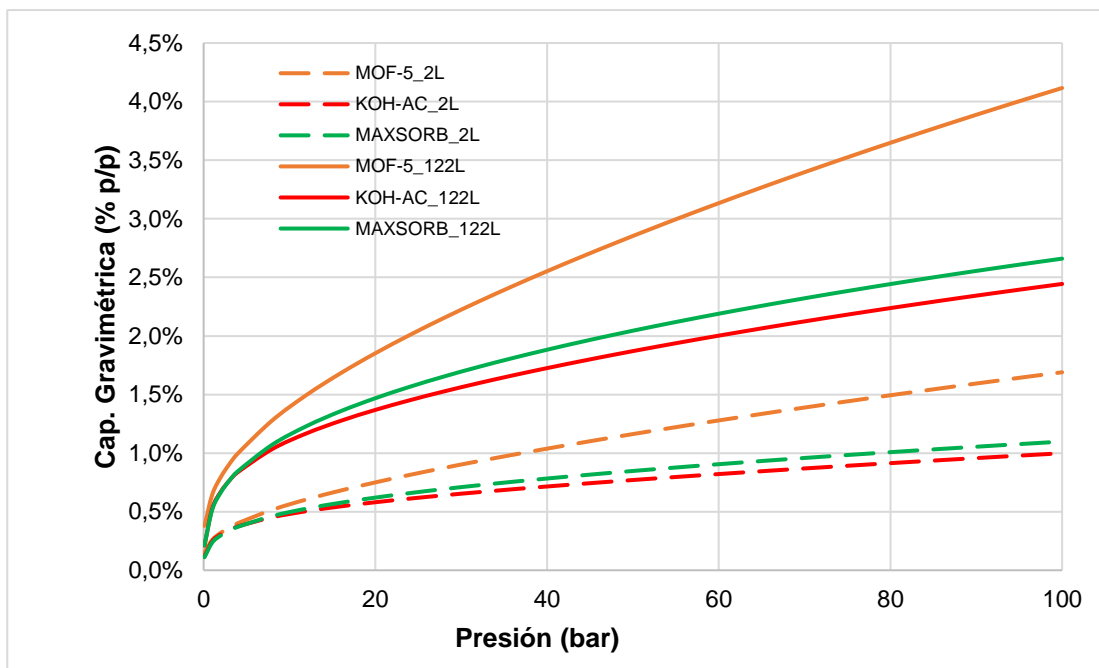
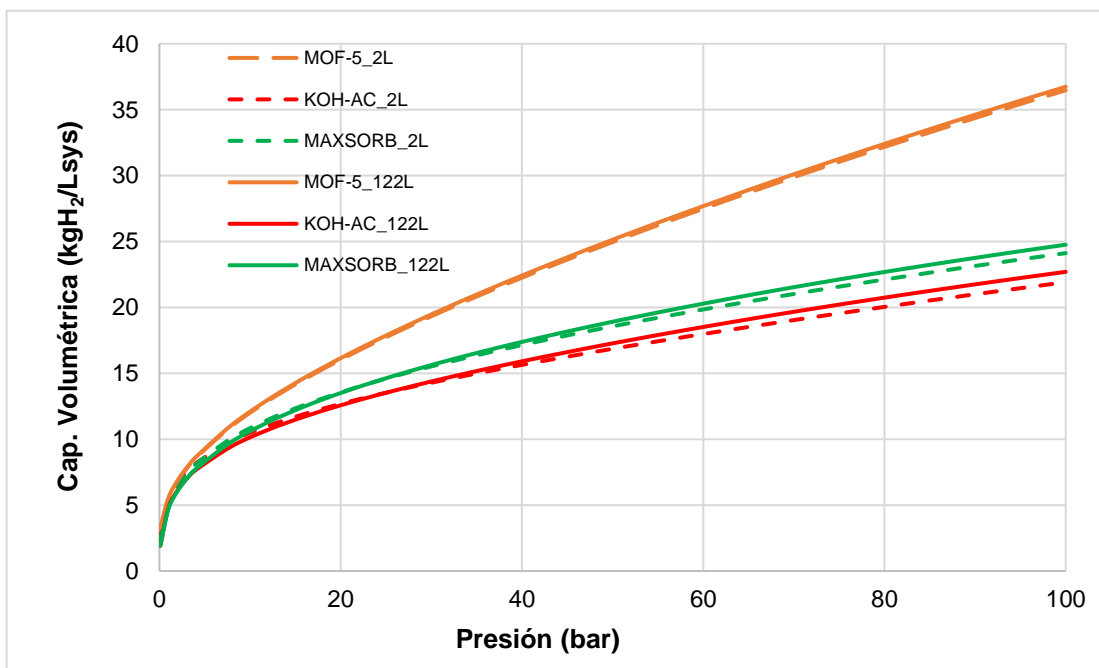


Figura 5.4 Capacidades gravimétricas (curva sólida) y volumétricas (curva punteada) de distintos materiales adsorbentes según la presión del sistema a 77 K.

Las figuras 5.5 muestran los resultados de las capacidades gravimétricas y volumétricas para los estanques de Corgnale y el del vehículo Toyota Mirai mencionados en la sección 4.3.1 de la metodología. La masa y volumen de adsorbente se detallan en la Tabla 4.4.



(a)



(b)

Figura 5.5 (a) Capacidad gravimétrica y (b) capacidad volumétrica calculadas de almacenamiento de hidrógeno en estanques de 2L y de 122L a 77 K.

Se registra un marcado aumento del 143% en la capacidad gravimétrica de almacenamiento al expandir el tamaño del estanque de 2 a 122 litros para los tres adsorbentes. Este aumento es más notable en los primeros 10 bar, disminuyendo gradualmente hasta alcanzar los 100 bar. En cuanto al almacenamiento total de hidrógeno, se obtienen cantidades de 4,5 kg (4,12 % p/p), 2,8 kg (2,44 % p/p) y 3 kg (2,66 % p/p) para MOF-5, KOH-AC y MAXSORB, respectivamente. Para el KOH-AC, esto representa el 50% de la meta del DOE de 5,6 kg H₂ para 2025 y el 43% para la meta final de 6,5 kg H₂.

En segundo lugar, al analizar las capacidades volumétricas, se observa sólo un leve aumento con el tamaño del estanque, alcanzando el 57% de la densidad objetivo de 40 kgH₂/L para el año 2025 y el 45% para la meta final de 50 kgH₂/L. Estos resultados subrayan que, aunque un estanque de mayor tamaño mejora significativamente la capacidad gravimétrica, la capacidad volumétrica apenas se ve afectada debido a la constante relación de volumen entre el adsorbente y el recipiente.

5.2.2. Evaluación del modelo simple de llenado

Se examina el modelo de llenado propuesto en este trabajo, destacando su simplicidad al no considerar balances de energía ni de momento. Los gráficos ilustran la variación de la capacidad volumétrica de almacenamiento con el tiempo, considerando la adsorción, a lo largo del cilindro en 11 puntos. Se compara el tiempo teórico de llenado de un recipiente vacío con el de un recipiente cargado con material adsorbente. Los flujos se expresan en condiciones normales, mientras que la velocidad superficial se presenta en condiciones reales de almacenamiento. Dada la naturaleza preliminar y básica del modelo, se destaca la importancia de discernir la información relevante de los resultados.

5.2.2.1. Variación de flujo

Para analizar la variación de flujo, se utilizaron los valores de flujo volumétrico investigados por Hermosilla, que se detallan en la Tabla 5.2, para así identificar el comportamiento del modelo con respecto al flujo F_0 de acuerdo con los resultados de Hermosilla y examinar el comportamiento demostrado por el modelo al considerar los otros dos flujos.

Tabla 5.2 Definición de parámetros a 298K para la simulación según el flujo volumétrico de entrada del estanque de 1.845 L de Hermosilla [25].

Parámetro	Flujo Nm ³ /s	Vel. superficial. Real	Ec. De Presión
F_0	0,00035	0,00057	0,0205*t+0,1
F_1	0,0005	0,00081	0,0292*t+0,1
F_2	0,00095	0,00154	0,0572*t+0,1

En primer lugar, se considera el flujo volumétrico F_0 , que representa el nivel de llenado óptimo del estanque, y se contrastan las capacidades de almacenamiento volumétricas obtenidas con los datos proporcionados por Hermosilla. Según este último, la capacidad mínima de 6,61 kg/m³ se obtiene en los mayores valores de z, indicando un perfil decreciente desde la entrada hacia el fondo del estanque. La capacidad máxima en la entrada es de 7,45 kg/m³, correspondiente a la densidad del hidrógeno a 100 bar y 298 K. En consecuencia, el modelo elaborado muestra un tiempo de llenado mayor. Al incorporar los datos experimentales de Hermosilla [25] en el modelo, se alcanza la capacidad mínima de 6,61 kg/m³ después de 582 segundos, en comparación con los 470 segundos reportados por el autor. Luego, al considerar la capacidad adicional del material adsorbente estudiado, que representa un aumento del 2,8% en la adsorción total, se examina nuevamente el mismo flujo F_0 , resultando en un tiempo de 661 segundos, en comparación con los 484 segundos calculados. El comportamiento dividido en 10 curvas se ilustra en la Figura 5.6.

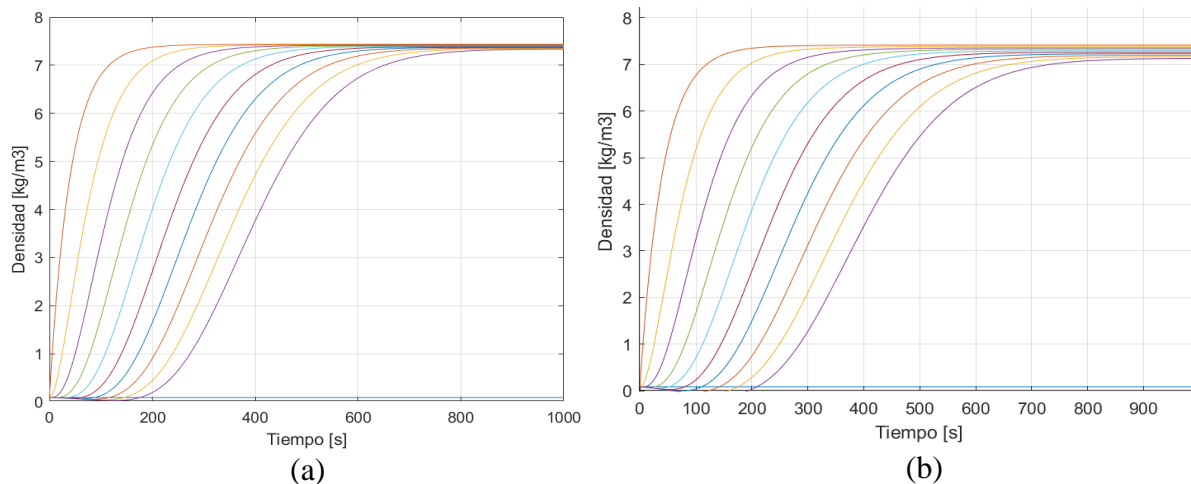


Figura 5.6 Resultados obtenidos de MATLAB para la ecuación de conservación de la masa, según el sistema de Hermosilla y los materiales adsorbentes de Hermosilla (a) y del carbón activado estudiado (b).

Tras los resultados anteriores, se procede a estudiar si la variación de la velocidad está directamente relacionada con el tiempo, por lo que se evalúa para los flujos volumétricos de 5×10^{-4} (F_1) y $9,5 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ (F_2), la variación con respecto al tiempo teórico de llenado se muestra en la Tabla 5.3 y es analizado con los resultados expuestos más adelante:

Tabla 5.3 Diferencia c/r al tiempo de llenado calculado para los flujos F_0 , F_1 y F_2 a 298 K.

Parámetro	Hermosilla [25]	F_0	F_1	F_2
Capacidad de almacenamiento volumétrico al extremo del estanque (kg/m^3)	6,61	6,61	6,61	6,61
Tiempo teórico (s)	470	484	339	173
Tiempo simulado (s)	582	661	435	228
Variación	24%	37%	28%	32%

Se resumen los datos obtenidos en la Tabla 5.4, indicando las capacidades de almacenamiento volumétrico de cada punto en el eje axial del estanque. Los valores de capacidad de almacenamiento volumétrica se asignan según su tiempo teórico de llenado:

Tabla 5.4 Capacidad de almacenamiento volumétrico a 298 K, al tiempo teórico de llenado del estanque para diferentes cargas de hidrógeno.

Curva	Capacidad (kg/m^3)		
	F_0	F_1	F_2
1 (0,0255 m)	7,42	7,42	7,42
2 (0,051 m)	7,38	7,38	7,38
3 (0,0765 m)	7,29	7,34	7,34
4 (0,102 m)	7,2	7,29	7,28
5 (0,1275 m)	7,19	7,2	7,18
6 (0,153m)	7,02	7,06	7,01
7 (0,1785m)	6,81	6,81	6,73
8 (0,204m)	6,43	6,43	6,30
9 (0,2295 m)	5,88	5,88	5,70
10 (0,255 m)	5,18	5,17	4,94

Con respecto a las capacidades obtenidas para cada curva y sus respectivos tiempos de llenado, se destaca su consistencia, coherente con la lógica inherente del proceso de llenado. Sin embargo, se observa una mayor disparidad en los tiempos predichos a medida

que aumenta el flujo, y la capacidad esperada para estas condiciones oscila entre 0,1785 y 0,204 metros. Finalmente, el análisis revela una relación inversamente proporcional entre el tiempo de llenado y la velocidad del flujo. Aunque se registra un aumento del 30 % en el tiempo de llenado en comparación con el teórico, esto se justifica al garantizar que la etapa final de cada simulación alcance el valor estimado de 6,61 kg/m³ en el fondo del recipiente. Este tiempo simulado está expresado en la Tabla 5.3.

5.2.2.2. Variación de temperatura

En las pruebas de simulación, se analizaron las respuestas del sistema para dos puntos de temperaturas clave: 298 K y 77 K, cuyos parámetros específicos se detallan en la Tabla 5.1. El ajuste de temperatura conllevó mejoras notables en el almacenamiento de hidrógeno. Los cálculos previos revelaron valores para estas condiciones, incluyendo una adsorción absoluta de 30,3 gH₂/kg de adsorbente, una densidad de 29,3 g/L o 14.562 molH₂/m³. Manteniendo 440 gramos de adsorbente. Se prevé almacenar 52,41 gH₂, equivalente a 582 L en condiciones normales.

Se utilizan los flujos F_0 , F_3 y F_4 , con magnitudes de $3,5 \times 10^{-4}$, $1,6 \times 10^{-3}$ y $3,5 \times 10^{-3} Nm^3/s$, respectivamente. Estos fueron seleccionados para comparar la relación de tiempo de llenado y el flujo volumétrico en distintas condiciones de temperatura, acercándose a los objetivos de llenado del DOE de la Tabla 3.1. Los resultados y las diferencias con respecto al tiempo teórico se detallan en las Tablas 5.5 y 5.6.

Tabla 5.5 Capacidad de almacenamiento volumétrico a 77 K, al tiempo teórico de llenado del estanque para diferentes cargas de hidrógeno.

C	Capacidad de almacenamiento volumétrico (kg/m ³)		
	F_0	F_3	F_4
1 (0,0255 m)	29,28	29,28	29,28
2 (0,051 m)	29,26	29,26	29,26
3 (0,0765 m)	29,2	29,2	29,21
4 (0,102 m)	29,04	29,04	29,04
5 (0,1275 m)	28,69	28,68	28,68
6 (0,153m)	27,96	27,93	27,93
7 (0,1785m)	26,68	26,63	26,63
8 (0,204m)	24,73	24,67	24,67
9 (0,2295 m)	22,15	22,05	22,05
10 (0,255 m)	19,07	18,95	18,95

Se presentan las capacidades de almacenamiento a lo largo del estanque en la Tabla 5.5, evidenciando una disminución al alejarse de la entrada. Esta reducción se intensifica al superar la distancia de 0,1785 m, siendo notable que, entre las distancias de 0,204 y 0,255 metros, la capacidad disminuye de manera significativa en comparación con las ubicaciones más cercanas a la entrada. A pesar de ello, el modelo es más cercano a los cálculos teóricos, evidenciada por una reducción promedio de la diferencia de aproximadamente un 24,1%. Este análisis se detalla para cada flujo y se condensa en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Diferencia c/r al tiempo de llenado calculado para los flujos F0, F3 y F4 a 77K.

Parámetro	F_0	F_3	F_4
Capacidad de almacenamiento volumétrico C10 (kg/m ³)	26,1	26,1	26,1
Tiempo teórico (s)	1664	370	166
Tiempo simulado (s)	2175	487	221
Variación	23,5%	24,0%	24,9%

En base a los resultados obtenidos en ambas secciones, se procede a examinar y analizar el comportamiento del tiempo de llenado. El objetivo de este análisis es evaluar el cumplimiento del llenado entre 3 y 5 minutos impuestos por el DOE. La representación gráfica en la Figura 5.7 ofrece una visualización clara de los tiempos teóricos y de simulación requeridos para llenar el estanque en función del flujo volumétrico.

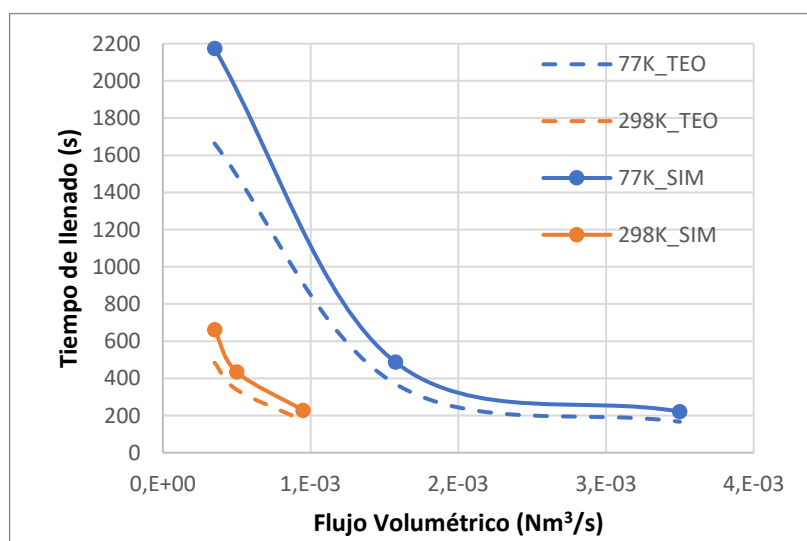


Figura 5.7 Relación del tiempo de llenado y el flujo volumétrico en condiciones de 77K y 298K.

Con ello es posible determinar una relación expresada por una curva de segundo grado, que se vuelve más evidente al disminuir la temperatura. Dado que el rango de tiempo establecido por el DOE se sitúa entre 180 (3 minutos) a 300 segundos (5 minutos), según los objetivos detallados en la Tabla 3.1 es esencial explorar otras perspectivas para determinar el flujo óptimo dentro de este intervalo. Al analizar los objetivos planteados y las condiciones evaluadas, se observa que mantenerse en el extremo inferior del rango requeriría un aumento considerable en la velocidad de flujo.

En este contexto, se sugiere considerar enfoques adicionales para identificar el flujo más adecuado. Estos podrían incluir un análisis energético y de costos para la estación de carga, así como la evaluación del impacto en los componentes internos al considerar diversas condiciones de carga. La incorporación de estas perspectivas adicionales enriquecería la comprensión del rendimiento del sistema, contribuyendo así a una toma de decisiones informada en relación con el diseño y la operación del sistema de carga.

5.2.2.3. Variación de volumen

La última serie de simulaciones es realizada para verificar el comportamiento del estanque al aumentar su tamaño, compararlo con los objetivos del DOE en las capacidades gravimétricas, volumétricas y tiempo de llenado a una temperatura de 77 K y una presión final 100 bar. El propósito final es determinar el tiempo que tarda en llenarse el estanque siendo optimizado para cumplir con los requerimientos.

Por lo anterior, se integran las condiciones estudiadas para analizar el estanque definido por Hardy [10] en la Tabla 8.4 de Anexos, destacando que ahora se utilizan 49,2 kg de material adsorbente en el recipiente de 1 metro de largo y 0,5 metros de diámetro que posee una masa de 56 kg. Con las condiciones mencionadas se obtiene un almacenamiento de 5,86 kg de hidrógeno en un sistema de 111 kg y 164 L, correspondiendo a capacidades gravimétricas y volumétricas de 5,3% y 36 kg/L respecto al sistema.

Respecto a la simulación, manteniendo la suposición de que el sistema se considera lleno cuando al final del estanque alcanza la capacidad de almacenamiento volumétrico de 26,1 kg/m³, se obtienen las siguientes diferencias con respecto al tiempo esperado de llenado:

Tabla 5.7 Diferencia c/r al tiempo de llenado teórico para diversos flujos a 77K.

Flujo volumétrico (Nm³/s)	0,362	0,271	0,217
Tiempo teórico (s)	180	240	300
Tiempo simulado (s)	223	302	374
Variación	19,3%	20,5%	19,8%

Se obtiene una variación promedio del 20% en el tiempo de llenado, además, es posible afirmar que el modelo predice un tiempo más cercano a lo indicado por el tiempo teórico al aumentar el tamaño del estanque. En estas condiciones, se requeriría un flujo no menor a 0,271 Nm³/s para alcanzar el objetivo de tiempo de llenado.

En la segunda parte, se determina la cantidad de material adsorbente que permita alcanzar el objetivo de capacidad gravimétrica, pasando de 164 litros de carbón activado a 262 litros, que corresponde en masa de 49,2 kg a 78 kg, respectivamente, determinado al considerar que el recipiente original es adaptado para mantener la misma masa. Se obtiene un sistema con una masa total de 134 kg aumentando el largo del estanque de 1 a 1,2 metros y su diámetro de 0,5 a 0,585 metros. Esto permite mejorar la capacidad gravimétrica de un 5,3 % p/p a un 6,5 % p/p del sistema, se utiliza un flujo volumétrico de 0,577 Nm³/s y una velocidad superficial real de 0,0066 m/s. Con todo lo anterior se logra obtener un sistema de almacenamiento capaz de cumplir con los objetivos finales de capacidad gravimétrica y tiempo de llenado, además de una capacidad volumétrica cercana a lo requerido por el DOE con 6,5 % p/p, 36 kgH₂/L, tiempo de llenado teórico de 180 segundos y un tiempo simulado de 233 segundos aproximadamente, bajo la siguiente simulación obtenida en la Figura 5.8:

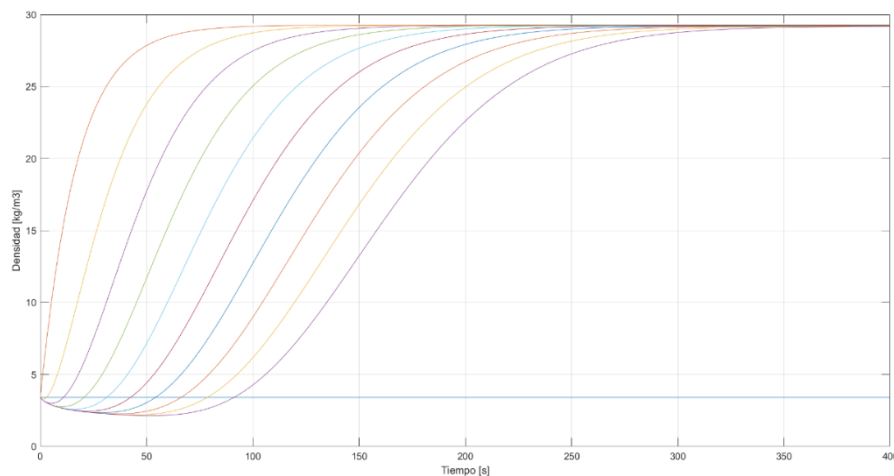


Figura 5.8 Simulación del comportamiento de llenado en un sistema de 262 L capaz de cumplir con los requerimientos del DOE.

En resumen, el modelo Dubinin-Astakhov modificado se valida exitosamente mediante datos experimentales de adsorción de hidrógeno en MOF-5 y carbón activado, mostrando concordancia con los resultados a temperaturas de 298 K y 77 K. El carbón activado destaca por su rendimiento mejorado a bajas temperaturas, con una adsorción absoluta del 6,11% p/p a 100 bar, posicionándolo como un material prometedor para sistemas de almacenamiento.

Se evalúan las capacidades gravimétricas y volumétricas de los sistemas considerando la estructura del recipiente y su impacto en la masa total. La capacidad gravimétrica del carbón activado aumenta significativamente con el tamaño del estanque, mostrando viabilidad para cumplir con los objetivos del DOE. El modelo de llenado del estanque revela una relación inversamente proporcional entre el tiempo y la velocidad de flujo, especialmente a bajas temperaturas.

La variación del flujo volumétrico, temperatura y tamaño del estanque se analiza en el tiempo de llenado. A 77K, la relación inversa entre la velocidad del flujo y el tiempo sugiere la posibilidad de optimización del flujo para mejores resultados. Se identifica una sobreestimación del tiempo de llenado en las simulaciones, excepto en la última, posiblemente atribuible a la falta de consideración de balances de energía y momento. Al aumentar el tamaño del estanque, se logra un sistema capaz de cumplir con los objetivos de capacidad gravimétrica y tiempo de llenado, subrayando la importancia de la optimización del diseño del sistema para metas específicas, considerando que el adsorbente estudiado sea alrededor del 62% del volumen total del sistema según Corgnale [24].

6. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de la validación del modelo Dubinin-Astakhov modificado y el estudio del carbón activado KOH-AC, demuestran una adecuada capacidad de almacenamiento de hidrógeno en condiciones específicas a una presión de 100 bar y temperatura de 77K. La simulación del llenado del estanque proporciona información valiosa sobre cómo el material adsorbente influye en la capacidad de almacenamiento y el tiempo de llenado, siendo un valor importante por determinar el espacio Inter partículas del material adsorbente, aunque se espera que no varíe demasiado debido a la similitud con el material MAXSORB o AX-21.

La comparación y análisis del rendimiento del carbón activado con otros materiales adsorbentes, así como la evaluación de capacidades gravimétricas y volumétricas, destacan su viabilidad y rendimiento prometedor en sistemas de almacenamiento. El material logra una adsorción absoluta del 6,11 % p/p a 100 bar y 77K en base a su propia masa, también, se demuestra que al aumentar el tamaño del estanque de 2L a 122L, se logra una mejora de casi 1,5 veces en la capacidad gravimétrica pasando de un 1% a un 2,44% para el KOH-AC, siendo similar al MAXSORB que aumenta de un 1,1% a un 2,7%.

La modelización utilizando la ecuación de conservación de la masa permite una simulación del llenado del estanque, destacando la relación inversamente proporcional del flujo al analizar diversas velocidades en las condiciones de 298K y 77K; este efecto va disminuyendo drásticamente al reducir el tiempo de llenado a 400 segundos o menos. Además, se logra identificar que el programa deduce que el tiempo de llenado se acerca al teórico a medida que se aumenta la proporción de adsorbente con respecto al volumen del sistema.

Finalmente, es posible determinar un sistema que cumple con las condiciones de capacidad gravimétrica, 6,5%, y de tiempo de llenado simulado de 233 segundos, siendo el teórico de 180 segundos. Para ello es crucial mejorar las estructuras internas de los sistemas de almacenamiento a fin de maximizar la cantidad de adsorbente en el mismo.

7. Referencias

- [1] Caribe, C.E.P.A.L. (s.f.). *Acerca de desarrollo sostenible*. CEPAL. <https://www.cepal.org/es/temas/desarrollo-sostenible/acerca-desarrollo-sostenible>
- [2] Moran, M. (2023, 15 de septiembre). *Energía – Desarrollo sostenible*. ONU. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- [3] Morales P. (2021, 6 de diciembre). *ODS 7: Energía asequible y no contaminante, situación de Chile y el mundo*. https://www.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/32737/1/ODS_7_Energia_asequible_y_no_contaminante_Situacion_de_Chile_y_el_mundo.pdf
- [4] Yamashita, A., Kondo, M., Goto, S., & Ogami, N. (2015). *Development of High-Pressure Hydrogen Storage System for the Toyota “Mirai”*. SAE technical paper series. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1169>
- [5] U.S. DRIVE Partnership. U.S. Drive. (2017). *Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/target-explanation-document-onboard-hydrogen-storage-light-duty-fuel-cell>
- [6] Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence. Energy.gov. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage-engineering-center-excellence>
- [7] Siegel D., Hardy B. (2015, 28 de enero) *Engineering an Adsorbent-Based Hydrogen Storage System: What Have We Learned?. Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence (HSECoE)*. https://energy.gov/sites/prod/files/2015/02/f19/fcto_h2_storage_summit_siegel.pdf
- [8] CarboCat Laboratory. (s. f.). Universidad de Concepción. <https://sites.google.com/view/carbocatudec>
- [9] Nanoporous Materials for Gas Storage. (2019). Katsumi Kaneko, Francisco Rodríguez-Reinoso. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4>
- [10] Hardy, B., Corgnale, C., Chahine, R., Richard, M., Garrison, S. L., Tamburello, D., Cossement, D., & Anton, D. L. (2012). Modeling of adsorbent based hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5691-5705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.125>

- [11] Bimbo, N., Ting, V. P., Hruzewicz-Kołodziejczyk, A., & Mays, T. J. (2011). Analysis of hydrogen storage in nanoporous materials for low carbon energy applications. *Faraday Discussions*, 151, 59. <https://doi.org/10.1039/c0fd00010h>
- [12] Martín J (1990). ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES. Universidad de Alicante. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/7/adsorcion_fisica_5.pdf
- [13] Esfandian, H., Esfandian, N., & Rezazadeh, M. (2020). Modeling and comparison of optimized isotherm models for H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ adsorption using Cuckoo Search Optimization Algorithm. *International journal of engineering. Transactions C: Aspects*, 33(5). <https://doi.org/10.5829/ije.2020.33.05b.01>
- [14] Richard, MA., Bénard, P. & Chahine, R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model. *Adsorption* 15, 43–51 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9149-x>
- [15] Santiago, O. (2022, 22 febrero). Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques. Apilados. <https://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>
- [16] Yang, J., Wang, H., Dong, X., & Gong, M. (2023). Performances Comparison of adsorption hydrogen storage tanks at a wide temperature and pressure zone. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(69), 26881-26893. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.351>
- [17] Li, X., Tian, H., Su, Y., Shi, H., Wu, J., Sun, Y., Xing, Y., Bai, H., & Zhang, H. (2023). Micropores enriched ultra-high specific surface area activated carbon derived from waste peanut shells boosting performance of hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.094>
- [18] Murialdo. M. (2017). Anomalous Thermodynamics of Nonideal Gas Physisorption on Nanostructured Carbons. https://thesis.library.caltech.edu/9907/85/Murialdo_Maxwell_FullThesis%20%28Final%20Complete%29.pdf
- [19] ChemTube3D. (2021, 5 agosto). MOF-5 (or IRMOF-1) Metal Organic Framework. <https://www.chemtube3d.com/mof-mof5/>

- [20] Rowsell, J. L. C., Millward, A. R., Park, K. S., & Yaghi, O. M. (2004). Hydrogen sorption in functionalized Metal–Organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 126(18), 5666-5667. <https://doi.org/10.1021/ja049408c>
- [21] Vishnyakov, A., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., Bülow, M., & Wang, Q. M. (2003). Nanopore structure and sorption properties of CU–BTC Metal–Organic Framework. *Nano Letters*, 3(6), 713-718. <https://doi.org/10.1021/nl0341281>
- [22] Raptopoulou, C. P. (2021). Metal-Organic Frameworks: Synthetic methods and potential applications. *Materials*, 14(2), 310. <https://doi.org/10.3390/ma14020310>
- [23] Tamburello, D., Hardy, B., Corgnale, C., Sulic, M., & Anton, D. L. (2017). Cryo-Adsorbent Hydrogen Storage Systems for Fuel Cell Vehicles. En Proceedings of the ASME 2017 Fluids Engineering Division Summer Meeting. ASME. <https://doi.org/10.1115/fedsm2017-69411>
- [24] Corgnale, C., Hardy, B., Chahine, R., Zacharia, R., & Cossement, D. (2019). Hydrogen storage in a two-liter adsorbent prototype tank for fuel cell driven vehicles. *Applied Energy*, 250, 333-343. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.055>
- [25] Hermosilla-Lara, G., Momen, G., Marty, P., Neindre, B. L., & Hassouni, K. (2007). Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the thermal effects during the charging process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11), 1542-1553. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.048>
- [26] De Aragón And Noelia López, E. (2023, 2 octubre). Los 2 coches de hidrógeno que se pueden comprar en España en 2023. *Movilidad Eléctrica*. <https://movilidadelectrica.com/coches-hidrogeno/#:~:text=A%20d%C3%ADa%20de%20hoy%20solo%20hay%20dos%20coches%20de%20hidr%C3%B3geno,2022%20se%20matricularon%204%20unidades.>
- [27] SAE Standards for Mobility Knowledge and Solutions. (s. f.). <https://www.sae.org/standards/>

8. Anexo

8.1. Definiciones

SAE J2719 es un estándar desarrollado por la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE) que se centra en la calidad del hidrógeno utilizado en sistemas de celdas de combustible para vehículos. Este estándar establece los requisitos y las especificaciones para la pureza y la calidad del hidrógeno gaseoso utilizado en aplicaciones de vehículos de pila de combustible. SAE J2719 define límites máximos para impurezas como el contenido de humedad, partículas y otros contaminantes, y asegura que el hidrógeno cumpla con los estándares de calidad necesarios para el funcionamiento eficiente y seguro de los sistemas de celdas de combustible en vehículos [27].

La ISO/PDTS 14687-2 es un estándar en desarrollo dentro de la Organización Internacional de Normalización (ISO). Este estándar se enfoca en la calidad del hidrógeno como combustible y establece especificaciones para el hidrógeno utilizado en aplicaciones de energía, incluyendo vehículos de hidrógeno. Se espera que esta norma proporcione orientación y requisitos internacionales para la pureza y la calidad del hidrógeno, lo que facilita la armonización de estándares en todo el mundo. Si bien esto es lo comentado en la página oficial del DOE, a la fecha de realización de este informe, la norma es reemplazada por ISO 14687:2019 [27].

SAE J2579 es otro estándar de la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE), pero en este caso se enfoca en la seguridad del sistema de almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos de pila de combustible. Este estándar proporciona pautas y requisitos para garantizar que el sistema de almacenamiento de hidrógeno sea seguro en términos de prevención de fugas y control de la presión. Establece especificaciones para la integridad estructural y la resistencia de los componentes del sistema de almacenamiento de hidrógeno, así como los procedimientos de prueba para evaluar la seguridad del sistema [27].

8.2. Tablas adicionales

Tabla 8.1 Características y parámetros modelo DA modificado para diversos materiales adsorbentes [13,19]

Material	Densidad (kg/m ³)	Porosidad	n_{max} (molH ₂ /kg)	α (J/mol)	β (J/molK)	P_0 (Mpa)	V_a (cm ³ /g)
AX-21 o MAXSORB	300	0,49	71,6	3080	18,9	1470	1,43
CNS-201	340	0,165	24,5	4750	16,7	2110	0,485
Powder MOF-5	130	0,246	98,807	2490	10,5	296	1,75
Compacted MOF-5	510	0,447	87,402	2430	11,6	357	1,57
MOF-177	261	0,388	98,1	2200	11,6	214	1,801
Cu-BTC	460	0,298	34,7	4430	14,1	1290	0,648
MOF-210	250	0,497	198,7	1948	11,6	435	3,6
Acero inoxidable	7830	-	-	-	-	-	-

Tabla 8.2 Valores V_V y V_a para MOF-5, KOH-AC y MAXSORB [13,21]

Material	V_V (cm ³ /g)	V_a (cm ³ /g)
MOF-5	7,25	1,7
KOH-AC	2,9	0,918
MAXSORB	2,9	1,43

Tabla 8.3 Definición de parámetros a 77K para la simulación según el flujo volumétrico de entrada del estanque de 1.845 L de Hermosilla [25].

Parámetro	Flujo Nm ³ /s	Vel. superficial. Real	Ec. De Presión
F0	0,00035	0,00015	0,00595*t+0,1
F3	0,00158	0,00067	0,0268*t+0,1
F4	0,0035	0,00149	0,0596*t+0,1

Tabla 8.4 Diseño de estanque Hardy (2012) [10].

Diseño del estanque	
L (m)	1
D (m)	0,5
V (m ³)	0,164
Masa (kg)	56
Volumen de adsorbente (L)	164