

Methane storage in porous solids: From Activated Carbons to Metal Organic Frameworks

Almacenamiento de metano en sólidos porosos: de Carbones Activados a MOFs

E. V. Ramos-Fernández

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, Spain.

*Corresponding author: enrique.ramos@ua.es

Abstract

This paper reviews the most promising Metal Organic frameworks for storing natural gas. I discuss the features that make these materials promising for the application. Furthermore, it also indicates how these materials are evaluated and what requirements need to fulfil for being finally applied.

Resumen

Este artículo pretende resumir qué materiales MOFs son los más prometedores para el almacenamiento de gas natural, cuales son las particularidades que los hacen interesantes para esta aplicación y cómo son evaluadas, en conclusión, qué requerimientos necesitan cumplir para ser aplicados.

1. Introducción

Debido a los descubrimientos de nuevos yacimientos de gas natural (NG) como son los del gas absorbido en la pizarra "shale gas" o los hidratos de metano, el NG puede estar en disposición de reemplazar el petróleo como principal fuente de combustible para el sector del transporte. El NG está principalmente compuesto por metano (CH_4), que es el hidrocarburo con mayor relación H/C, lo cual hace que su combustión produzca una menor cantidad de CO_2 por unidad de energía generada. Además de las ya mencionadas el NG presenta otra atractiva ventaja, y es que la mayoría de países desarrollados ya tienen una red de tuberías que suministran NG en hogares e industrias, la cual se puede usar para el suministro de los vehículos [1-5].

A pesar de las claras ventajas de utilizar NG en lugar de otros hidrocarburos, su uso en vehículos es todavía muy limitado. Esto se debe a una serie de limitaciones tecnológicas que necesitan ser resueltas. La principal es su poca capacidad energética por unidad de volumen (VED) a temperatura y presión ambiente (0.04 MJ L^{-1}) si lo comparamos con la gasolina (32.4 MJ L^{-1}). Lo que en la práctica significa una muy baja autonomía de los vehículos alimentados con metano. La VED se puede incrementar significativamente (hasta 22 MJ L^{-1}) cuando el NG se licúa por presurizado a baja temperatura ($-161.5 \text{ }^\circ\text{C}$). Este procedimiento requiere de tanques criogénicos y hace que su aplicación en vehículos no sea viable. Otra alternativa es la compresión del gas a 200-300 bar a temperatura ambiente. Esto hace que la VED se incremente a 9.2 MJ L^{-1} , sin embargo la necesidad de tanques con paredes muy gruesas y pesadas, así como equipos de compresión multi-etapa hacen también esta opción poco viable para vehículos [4, 6-8].

Debido a la ineficiencia de la licuefacción y compresión del NG, se han propuesto otras

alternativas. La utilización de adsorbentes (sólidos porosos) que puedan almacenar NG a temperatura ambiente y a presiones moderadas fue ya propuesta en los años 70 [9-16]. Así se necesitan adsorbentes que trabajen a temperatura ambiente y bajas presiones permitiendo de esta manera usar tanques ligeros y una sola etapa de compresión. Esto haría el rellanado de los tanques y la utilización del metano mucho más barata y sencilla.

Sin duda alguna, los materiales más estudiados para almacenamiento de gas natural son los carbones activados, dada una serie de razones que todos los lectores de este boletín conocen: alta superficie específica, son baratos, etc. La mayoría de los estudios se centran en la relación que existe entre las propiedades texturales (área superficial, el tamaño y forma del poro) con la capacidad de almacenamiento. Estudios anteriores [2, 12-17] concluyeron que la capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente y 35 Bar se maximiza en poros con forma de rendija con un tamaño medio de 7.5 \AA . Estos materiales adsorbentes se evalúan a 35 Bar porque es la presión que se puede alcanzar con un compresor de una sola etapa, abaratando el proceso.

Grupos como el del profesor D. Francisco Rodríguez-Reinoso de la Universidad de Alicante han focalizado su investigación no sólo en la producción de carbones activados con las propiedades texturales deseadas, si no en su conformación en forma de monolito, lo cual aumenta el empaquetado del material adsorbente en el interior del tanque, minimizando así, el espacio y consecuentemente aumentando la capacidad volumétrica de dichos materiales. Esto ha hecho que los carbones activados se sitúen muy cerca de su aplicación real [10-16].

Sin embargo, en 2012 el departamento americano de la energía aumentó los requerimientos para el ANG $350 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm}^{-3}_{\text{Adsorbente}} \text{ (v/v)}$ que es aproximadamente unos VED 12.5 MJ L^{-1} [18, 19]. Estos nuevos requerimientos alejan un poco los carbones activados de estas aplicaciones, ya que la mayor capacidad volumétrica encontrada en carbones activos es de 170 (v/v) [19] y algunos estudios teóricos indican que la mayor capacidad volumétrica teórica para carbones activados es de 198 v/v at 35 bar y temperatura ambiente [20]. Esto no significa que los carbones activados no vayan a jugar un papel importante en ANG, sólo indica que será muy difícil encontrar un material de carbón con esas capacidades. Sin embargo, los carbones activados o en general, los materiales de carbón, poseen otras propiedades como alta conductividad térmica, estabilidad o bajo precio, que hacen que no se puedan descartar para esta aplicación.

En los últimos años ha surgido una nueva clase de materiales como alternativa para el almacenamiento de metano, los llamados *Metal Organic Frameworks* (MOFs). Son materiales cristalinos constituidos por una parte inorgánica (iones metálicos) y una parte orgánica (ligandos orgánicos). Los iones metálicos y los ligandos polimerizan formando cristales que poseen porosidad intrínseca, como se muestra en la Figura 1. La combinación de diferentes iones metálicos que poseen diferente coordinación y con la inmensa cantidad de ligandos orgánicos existentes, hace que esta familia de materiales tenga alrededor de 10.000 miembros [21-42]. Algunas de estas estructuras han mostrado una gran capacidad de adsorción volumétrica, en algunos casos mucho mayor que la alcanzada por el mejor carbón activado. Sin embargo, es importante reseñar que existen muchas discrepancias en la literatura sobre los valores publicados. De hecho el mismo material presenta valores de adsorción volumétrica muy diferentes dependiendo de la publicación en que lo encuentres. Estas inconsistencias se deben principalmente a la falta de rigurosidad en las medidas o a la mala interpretación de los resultados. Un gran número de los grupos que trabajan en el diseño y síntesis de nuevos MOFs, no son expertos en adsorción y generalmente utilizan los resultados de adsorción como prueba de concepto y no realizan un estudio riguroso de los mismos. Obviamente, esta última frase no se puede aplicar a todo el mundo, de ahí la discrepancia en resultados.

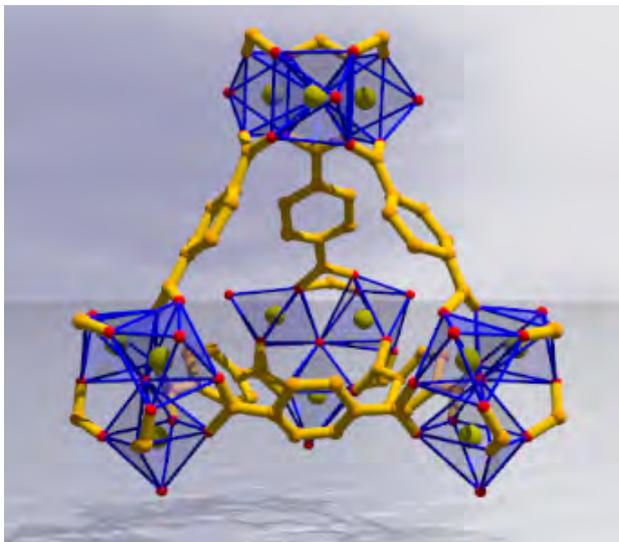


Figure 1. Shows a MOF's supertetrahedra that is the building unit for MIL-101, one of the most stable and utilized MOF.

Figura 1. Muestra un supertetrahedro que son las unidades con las que se construye el MIL-101 uno de los MOF más estables y utilizados.

Este artículo pretende mostrar cuales son los MOFs más prometedores encontrados para almacenamiento de metano así como revisar los métodos de evaluación y los requerimientos para que se puedan aplicar de forma viable.

2. Isotermas de alta presión

La obtención de las isotermas de alta presión conlleva una serie de dificultades experimentales debido a que el gran rango de presiones estudiado, esto hace que nos alejemos de la idealidad de los gases. Por tanto las isotermas a altas presiones sean mucho más difíciles de medir que las isotermas

a bajas presiones. La mayoría de los equipos comerciales que realizan isotermas de alta presión operan usando técnicas gravimétricas o volumétricas (manométricas). Así, como su nombre indica las gravimétricas miden el incremento de masa de la muestra tras la adsorción de metano, mientras que las volumétricas (manométricas) miden los cambios de presión cuando se dosifica metano desde un volumen conocido. En ambos casos debemos estar alerta de los problemas que ambas técnicas tienen y como eso puede afectar a la calidad de los resultados.

Tanto en modo gravimétrico como volumétrico es importante calcular el volumen ocupado por el sólido a analizar. Para ello se utiliza He, estas medidas son importantes para corregir el efecto de flotabilidad (empuje) o el volumen muerto en experimentos gravimétricos y volumétricos, respectivamente. Es importante reseñar que los errores en estas medidas conllevan a un error muy significativo en la isoterma [43-46]. Además de estos efectos, existen otras múltiples fuentes de error, tanto instrumental, asociado a los termopares, medidores de presión, etc, como propiamente experimental: gradientes de temperaturas, etc. Por eso es siempre recomendable hacer un experimento con una celda vacía o con un material no poroso, así se puede comprobar que no existe error en la calibración del equipo. También es importante resaltar que en caso de análisis gravimétrico es muy importante usar metano de alta pureza, ya que pequeñas impurezas de gases que se adsorban más fuertemente introducen un gran error en la medida.

2.1 Adsorción de exceso, absoluta y total

Cuando se realiza una isoterma de adsorción de metano a alta presión, los valores que se obtienen son la *adsorción de exceso*. Esto se define como la diferencia entre la cantidad de adsorbato almacenado en el volumen del sólido poroso (*adsorción absoluta*) y la cantidad que habría en el mismo volumen si no existieran interacción gas-sólido para una presión y temperatura determinada. Este tipo de isotermas presentan un máximo. Esto se debe a que cuando la presión se va incrementado la densidad de la fase adsorbida se incrementa más lentamente que la densidad de la fase no adsorbida (*bulk gas*) puesto que el material empieza a saturarse y el gas se comprime en la fase no adsorbida [43-46].

La *adsorción absoluta* es la cantidad de metano en la fase adsorbida. Este valor es sólo relevante para estudios de modelado o termodinámicos, pero a la hora de encontrar un buen material no es importante, ya que en la práctica también se tiene que tener en cuenta la cantidad de gas en la fase no adsorbida. Por eso normalmente los valores de *adsorción total* son los recomendables para evaluar la capacidad de un material para el almacenamiento de metano.

Los valores de *adsorción total* n_{tot} se pueden calcular con la ecuación: $n_{tot} = n_{exc} + V_p \rho_{gas}(P,T)$ donde, V_p es el volumen de poro y, ρ_{gas} es la densidad del metano a determinada temperatura y presión. La determinación V_p genera un gran error en la interpretación de los datos y hace que sea difícil comparar materiales. En el caso de los carbones activados la determinación de V_p no es sencilla. Durante muchos años se han desarrollado métodos aplicables a las isotermas de adsorción de N_2 a

77K determinadas experimentalmente [47]. En el caso de los MOFs, la determinación de V_p debería ser incluso más sencilla, debido a su naturaleza cristalina. Sin embargo, una parte de la comunidad científica no determina experimentalmente este valor usando isothermas de adsorción de N_2 , sino que se realiza usando el volumen cristalográfico [48, 49]. Esto lleva a discrepancias en los resultados ya que ambos volúmenes pueden ser muy diferentes. Es todavía más sorprendente que muchos trabajos en los que se utilizan MOFs para adsorción de metano, no distinguen entre los diferentes tipos de adsorción; total, absoluta o exceso, lo cual hace muy difícil de interpretar. Esto se debe, como se ha comentado antes, a que mucha gente que trabaja en MOFs (no todos) no tienen el conocimiento necesario para analizar los datos de las isothermas adecuadamente. Es muy recomendable seguir una serie de consejos para unificar y evaluar adecuadamente la ANG en MOFs:

- Incluir la isoterma de adsorción de metano con la celda vacía en la información suplementaria de los artículos científicos [43].
- Indicar si la isoterma esta representada en términos de adsorción de exceso, absoluta o total e indicar que tipo de volumen es usado para calcular la adsorción total [43].
- Cuando se representa la capacidad volumétrica del material se debe indicar como se calculó la densidad del sólido. Si se ha utilizado la densidad cristalográfica, si se ha hecho un *pellet* o la densidad calculada por empaquetamiento (*tap density*). También es importante indicar si el MOF presenta flexibilidad, ya que la densidad del MOF en la fase cerrada es muy diferente a la fase abierta [50-52].

- Cuando se represente los valores iniciales isoestéricos de adsorción es importante describir como se han calculado. Es importante reseñar que la relación Clausius-Clapeyron sólo es aplicable si se describe que método se ha utilizado para interpolar los datos.

2.2 Resumen de los mejores MOFs para almacenamiento de metano

La Tabla 1 muestra los valores de adsorción de metano para diferentes tipos de MOFs. Como se puede ver hay discrepancias entre los valores de adsorción publicados incluso para el mismo material. Así, los valores de adsorción volumétrica publicados para HKUST-1 van desde 184 a 220 v/v a temperatura ambiente y 35 bar. La comparación entre diferentes materiales se hace un poco complicada, pero teniendo en cuenta la gran cantidad de MOFs evaluada en esta Tabla 1, alguna correlación se puede encontrar.

Así, la mayor capacidad gravimétrica a 25 °C y 35 bar está relacionada con la superficie específica (gravimétrica), de esta manera podemos ver que DUT-49 tiene una capacidad gravimétrica de 0.26 $g_{CH_4} g^{-1}$ y una superficie específica de 5476 $m^2 g^{-1}$, NU-111 una capacidad gravimétrica de 0.24 $g_{CH_4} g^{-1}$ y una superficie específica de 4930 $m^2 g^{-1}$ o PCN-68 una capacidad gravimétrica de 0.24 $g_{CH_4} g^{-1}$ y una superficie específica de 5109 $m^2 g^{-1}$. Esta relación de capacidad gravimétrica con superficie específica ha sido también encontrada de forma general para otro tipo de sólidos porosos como carbones activados.

Sin embargo, la capacidad volumétrica de almacenamiento de metano en MOFs no presenta una relación directa con sus propiedades texturales,

Table 1. Crystallographic density, pore volume, surface area and total CH₄ adsorption at 35 bar and near ambient temperature for MOFs.

Tabla 1. Densidad cristalográfica, volumen de poros, área superficial and volumen total de adsorción de CH₄ a 35 bar y temperatura ambiente para MOFs.

| Fórmula Química | Nombre común | Densidad cristalográfica (cm ³ /g) | Volumen de Poros (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) | S _{Langmuir} (m ² /g) | Adsorción total de CH ₄ (cm ³ /cm ³) | Adsorción total de CH ₄ (cm ³ /g) | Q _s a bajo cubrimiento (kJ/mol) | P (bar) | T (°C) | Referencias |
|--|---------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|--|---------|--------|-------------|
| Ni ₂ (dobdc) | CPO-27(Ni) | 1.195 | 0.56 | - | 1593 | 230 | 193 | - | 35 | 25 | [53] |
| | | 1.195 | 0.47 | 1218 | - | 214 | 179 | 21.4 | 35 | 25 | [54] |
| | | 1.195 | 0.44 | 1027 | - | 206 | 172 | 20.2 | 35 | 25 | [55] |
| Cu ₃ (btc) ₂ | HKUST-1 | 0.881 | 0.77 | - | 2203 | 225 | 255 | - | 35 | 25 | [53] |
| | | 0.881 | 0.75 | 1663 | - | 220 | 250 | 16.2 | 35 | 22 | [56] |
| | | 0.881 | 0.67 | 1850 | - | 217 | 246 | - | 35 | 30 | [56] |
| | | 0.881 | 0.72 | - | - | 184 | 209 | - | 35 | 30 | [57] |
| Cu ₃ (btc) ₂ + 2% Alox C, 3% grafito | HKUST-1 tablet (3 x 3 mm) | 0.582 | - | - | - | 94 | 162 | - | 35 | 30 | [58] |
| Co ₂ (dobdc) | Co-MOF-74 | 1.173 | 0.51 | - | 1433 | 221 | 188 | - | 35 | 25 | [53] |
| | | 1.173 | 0.48 | 1056 | - | 194 | 165 | 19.6 | 35 | 25 | [55] |
| Cu ₂ (adip) | PCN-14 | 0.829 | 0.83 | 1984 | 2360 | 202 | 244 | - | 35 | 25 | [53] |
| | | 0.829 | 0.87 | 1753 | 2176 | 235 | 283 | 30 | 35 | 17 | [59] |
| Mg ₂ (dobdc) | Mg-MOF-74 | 0.909 | 0.69 | - | 1957 | 200 | 220 | - | 35 | 25 | [53] |
| | | 0.909 | 0.61 | 1332 | - | 168 | 184 | 18.5 | 35 | 25 | [55] |
| Mn ₂ (dobdc) | Mn-MOF-74 | 1.084 | 0.5 | 1102 | - | 176 | 163 | 19.1 | 35 | 25 | [60] |
| Cu ₃ (tcepb) | NU-111 | 0.409 | 2.09 | 4930 | - | 136 | 333 | 15 | 35 | 25 | [61] |
| Cu ₃ (ptei) | PCN-68 | 0.38 | 2.13 | 5109 | 6033 | 126 | 332 | - | 35 | 25 | [22] |
| Cu ₂ (bbcdc) | DUT-49 | 0.311 | 2.91 | 5476 | - | 113 | 363 | - | 35 | 25 | [62] |
| | | AX-21 carbon activado | 0.49 | 1.64 | - | 4880 | 154 | 315 | - | 35 | 25 |

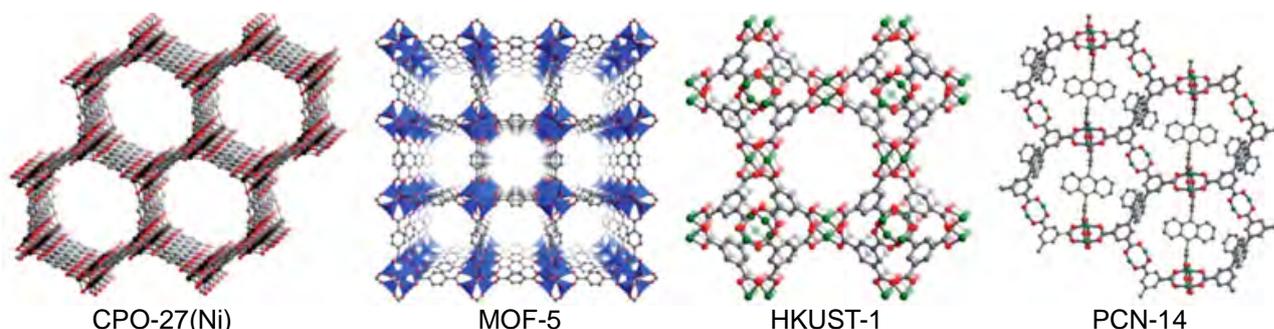


Figure 2. Shows four MOF that are commonly studied in methane storage.

Figura 2. Muestra una serie de MOF que se han estudiado para almacenamiento de metano.

como pudiera ocurrir con carbones activados, es decir, tamaño o forma del poro, etc. Así, los 3 materiales con mayor capacidad volumétrica (HKUST-1, CPO-27 (Ni), PCN-14 mostrados en la Figura 2) tienen una moderada superficie específica $1500 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pero su topología es muy diferente en términos de estructura porosa. El único aspecto común es la presencia de centros de coordinación que no están coordinados con ningún ligando. Estos centros no coordinados tienen cierta afinidad por una molécula tan inerte químicamente como el metano. Se ha demostrado que parte de la adsorción ocurre en esos centros y por tanto, hace pensar que la densidad y fortaleza de estos centros no coordinados es de vital importancia para altas capacidades volumétricas de adsorción [53,59].

Si comparamos los dos materiales con mayor capacidad volumétrica: CPO-27-(Ni) y HKUST-1 (Figura 3), podemos ver que sus superficies específicas son muy diferentes así como sus capacidades gravimétricas de adsorción de metano. Sin embargo, sus capacidades volumétricas de adsorción son muy similares. Para entender estos resultados hay que analizar la cantidad de sitios no coordinados, es decir, la cantidad de Ni^{2+} o Cu^{2+} no-coordinados en la estructura. Si asumimos que cada sitio no-coordinado adsorbe o interacciona con una sola molécula de CH_4 , podemos calcular que capacidad volumétrica tiene cada material debido a los centros de adsorción fuertes. Así, podemos ver que HKUST-1 posee una capacidad volumétrica de 163 v/v debida a los sitios no coordinados mientras que para el CPO-27(Ni) esa capacidad de adsorción es de 172 v/v. El hecho de que HKUST-1 tenga una capacidad gravimétrica mayor está relacionado con su mayor superficie específica, pero la capacidad volumétrica parece estar afectada en mayor medida por las interacciones con los centros no coordinados. Es bien conocido que la fuerza y densidad de centros no coordinados en CPO-27(Ni) es mucho mayor que en HKUST-1, lo que hace que incluso teniendo menor superficie específica (consecuentemente más densidad) las moléculas de metano se puedan empaquetar mejor en este sólido. Esto también se refleja en la pendiente de la isoterma para la muestra CPO-27(Ni), la cual es mucho más acentuada a bajas presiones, indicando una fuerte interacción del metano con el Ni^{2+} [50, 57, 63-65]. Es importante resaltar que en estos MOFs la capacidad volumétrica se ha determinado usando datos cristalográficos. De esta manera el tamaño de cristal y el empaquetamiento del MOF no influyen.

A diferencia de lo que ocurre con sólidos porosos inertes como son los carbones activados, los MOFs

presentan interacciones fuertes con el adsorbato que en muchos casos son tan importantes como la estructura porosa. De esta manera, los MOFs nos dan la posibilidad de no sólo jugar con la estructura porosa del material sino también con los centros no coordinados donde el metano se puede adsorber y empaquetar de forma más eficiente.

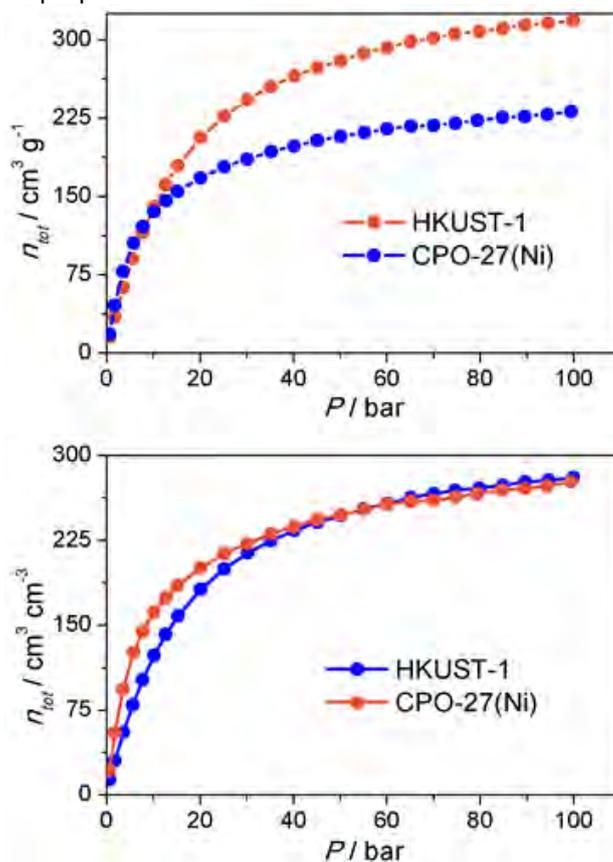


Figure 3. The top graph shows the gravimetric uptake of methane for HKUST-1 and CPO-27(Ni) at room temperature. While the bottom one shows the volumetric uptake. These results are taken for the reference [53].

Figura 3. La grafica superior muestra la capacidad gravimétrica de metano adsorbido en los HKUST-1 y CPO-27(Ni) a temperatura ambiente. Mientras que la gráfica inferior muestra los resultados de adsorción volumétrica. Estos resultados son obtenidos de la referencia [53].

2.3 Requerimientos necesarios para que los sólidos porosos y en particular los MOFs puedan ser aplicados en adsorción de metano

La mayoría de los trabajos publicados hasta ahora están centrados en desarrollar una nueva generación de materiales que tengan altas capacidades de adsorción volumétrica y gravimétrica. Sin embargo este no es el único factor importante para su aplicación final. Hay otros parámetros que están

relacionados con el modo de carga y descarga del tanque, la manera de disipar el calor generado en la adsorción, cómo afectan la impurezas del gas natural al adsorbente, etc., que también son muy importantes [66]. Una primera evaluación de estos problemas parece indicar que son problemas ingenieriles, sin embargo una evaluación más exhaustiva hace pensar que estos problemas no solo son de ingeniería sino que son también intrínsecos al material, por lo tanto deben ser incluidos en el diseño de los nuevos materiales.

2.4 Propiedades térmicas

Es de todos sabido que la adsorción de un gas en un sólido es un proceso exotérmico mientras que la desorción es endotérmica. Esto a nivel de laboratorio no es, en general, un problema importante. Sin embargo, cuando pensamos en el tanque de un coche que necesita adsorber una gran cantidad de metano en un tiempo muy limitado (no queremos estar horas llenando el tanque de nuestro coche) esto empieza a ser problemático. Así se ha encontrado que durante la carga de un tanque relleno con carbón activado, la temperatura se incrementa hasta 80 K [5], como es de esperar la cantidad de metano que se puede adsorber decrece a alta temperatura. También se ha demostrado que tanques rellenos con carbón activado se enfrían hasta 37 K a una velocidad de conducción normal, esto hace que 20 % del gas adsorbido en el tanque no se pueda desorber [67].

Como se puede ver, tanto la adsorción como la desorción producen un remarcable efecto en la capacidad de adsorción y en la cantidad de gas disponible. Desde el punto de vista de la ingeniería se han hecho muchos esfuerzos, como introducir intercambiadores de calor en los tanques, cambiar la geometría de tanque o incluso el material. Todos estos esfuerzos son apropiados para disipar el calor, sin embargo van en contra del precio del tanque, que se incrementa de forma considerable [19, 57].

Desde el punto de vista del material hay dos parámetros con los que se puede jugar para conseguir unos buenos flujos de calor dentro del tanque: capacidad calorífica y conductividad térmica. Altas capacidades caloríficas minimizan la magnitud del cambio de temperatura en el proceso de adsorción-desorción, mientras que altas conductividades térmicas favorecen la disipación de calor durante el proceso de adsorción.

Aunque hay algunos estudios sobre la capacidad calorífica de MOFs, su conductividad térmica ha sido muy poco estudiada. Solo mencionar que los valores que se han encontrado para ambos parámetros son comparables a los valores encontrados para otros sólidos porosos, es decir, muy bajos. Así, las propiedades térmicas de los MOFs no son suficientemente buenas para ser aplicados en ANG. Hay todavía mucho que estudiar y son necesarias soluciones imaginativas [68-70].

2.5 Propiedades mecánicas

Como ya se ha mencionado antes, los estudios que presentan capacidades volumétricas calculan la densidad del MOF usando datos cristalográficos. Desafortunadamente, los MOFs sintetizados son un polvo fino que cuando rellenan un tanque contienen un gran volumen de espacio vacío entre

partículas. Este espacio vacío hace que la densidad de empaquetado (*tap density*) sea sustancialmente más baja que la cristalográfica. Así, la densidad de empaquetado del MOF-5 es de 0.13 g cm⁻¹, 79% más baja que la densidad cristalográfica. Esta baja densidad de empaquetamiento también afecta a la conductividad térmica [71].

Este problema también se presenta en carbones activados, aunque estos son más fáciles de conformar o comprimir sin que su capacidad de almacenamiento decrezca en demasía. Cuando se pretende usar la misma estrategia con MOFs los resultados son muy diferentes y la capacidad de adsorción decrece considerablemente. Por ejemplo, cuando HKUST-1 es compactado se pierde hasta un 66% de la capacidad volumétrica con respecto a su capacidad volumétrica cristalográfica [72, 73]. Algo parecido ocurre con otro de los MOFs que mayor capacidad volumétrica presenta: el CPO-27(Ni) pierde alrededor del 50% de su capacidad [72]. Está claro que el conformado de MOF es todavía un problema muy considerable y que necesita un desarrollo.

3. Conclusiones

Los materiales MOF han demostrado tener un gran potencial para el almacenamiento de metano en términos de capacidades de adsorción. Sin embargo todavía existen una serie de limitaciones que alejan su uso. Desde el punto de vista de capacidad se necesitan desarrollar materiales con un alto número de sitios no coordinados, que además tengan un gran poder para polarizar y atraer varias moléculas de metano. Esto incrementaría aún más su capacidad volumétrica.

Para que los MOFs pasen del laboratorio a las aplicaciones reales, deben mejorar algunas de sus propiedades como capacidad calorífica, conductividad térmica y estabilidad. La opinión de este autor es que los MOFs o carbones activados por sí solos no van cumplir todos estos requisitos. Sin embargo, diseño de materiales compuestos que puedan combinar las ventajas de cada componente, hará que tanto los carbones activados como los MOFs se acerquen a su aplicación.

4. Agradecimientos

EVRF agradece al ministerio de economía y competitividad su Ramón y Cajal 2012.

5. Referencias

- [1] Celzard A, Fierro V. Preparing a suitable material designed for methane storage: A comprehensive report. *Energy Fuels*. 2005;19(2):573-83.
- [2] Lozano-Castello D, Alcaniz-Monge J, De La Casa-Lillo MA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel*. 2002;81(14):1777-803.
- [3] Blazek CF, Grimes J, Freman P, Bailey BK, Colucci C. Prepr Pap - Am Chem Soc, Div Fuel Chem. 1994;39:476.
- [4] note 4. International Energy Agency, World Energy Outlook 2011: Are We Entering a Golden Age of Gas, <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [5] Talu O. Proc IVth Int Conf on Fundamentals of Adsorption. 1992.
- [6] Yeh S. An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: The case of natural gas vehicles. *Energy*

Policy. 2007;35(11):5865-75.

[7] note 5. Alternative Fuels Data Center – Fuel Properties Comparison, 2013, http://www.afdc.energy.gov/fuels/fuel_comparison_chart.pdf.

[8] Whyatt G. Issues Affecting Adoption of Natural Gas Fuel in Light- and Heavy-Duty Vehicles. 2010.

[9] Munson RA, Clifton RA. Natural Gas Storage with Zeolites. 1971.

[10] Hashimoto S, Fujimori T, Tanaka H, Urita K, Ohba T, Kanoh H, et al. Anomaly of CH₄ molecular assembly confined in single-wall carbon nanohorn spaces. *J Am Chem Soc.* 2011;133(7):2022-4.

[11] Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon: Elsevier Ltd; 2006.

[12] Molina-Sabio M, Almansa C, Rodriguez-Reinoso F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. *Carbon.* 2003;41(11):2113-9.

[13] Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surf, A.* 2004;241(1-3):15-25.

[14] Prauchner MJ, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;109(1-3):581-4.

[15] Ramos-Fernandez JM, Martinez-Escandell M, Rodriguez-Reinoso F. Production of binderless activated carbon monoliths by KOH activation of carbon mesophase materials. *Carbon.* 2008;46(2):384-6.

[16] Rodriguez-Reinoso F, Nakagawa Y, Silvestre-Albero J, Jurez-Galan JM, Molina-Sabio M. Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;115(3):603-8.

[17] Alcañiz-Monge J, Trautwein G, Pirez-Cadenas M, Román-Martínez MC. Effects of compression on the textural properties of porous solids. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009;126(3):291-301.

[18] NOTE 19. Methane Opportunities for Vehicular Energy, Advanced Research Project Agency – Energy, US Dept of Energy, Funding Opportunity no DE-FOA-0000672. 2012.

[19] Cook TL, Komodromos C, Quinn DF, Ragan S. Carbon Materials for Advanced Technologies. 1999.

[20] Matranga KR, Myers AL, Glandt ED. *Chem Eng Sci.* 1992;47:569.

[21] Wu H, Yildirim T, Zhou W. Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal-organic framework UiO-66 and its important implications. *J Phys Chem Lett.* 2013;4(6):925-30.

[22] Wilmer CE, Farha OK, Yildirim T, Eryazici I, Krungleviciute V, Sarjeant AA, et al. Gram-scale, high-yield synthesis of a robust metal-organic framework for storing methane and other gases. *Energy Environ Sci.* 2013;6(4):1158-63.

[23] Rao X, Cai J, Yu J, He Y, Wu C, Zhou W, et al. A microporous metal-organic framework with both open metal and Lewis basic pyridyl sites for high C₂H₂ and CH₄ storage at room temperature. *Chem Commun.* 2013;49(60):6719-21.

[24] Duan X, Yu J, Cai J, He Y, Wu C, Zhou W, et al. A microporous metal-organic framework of a rare sty topology for high CH₄ storage at room temperature. *Chem Commun.* 2013;49(20):2043-5.

[25] Zhou HC, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev.* 2012;112(2):673-4.

[26] Yilmaz B, Trukhan N, Muller U. Industrial outlook on zeolites and metal organic frameworks. *Chin J Catal.* 2012;33(1):3-10.

[27] Wilmer CE, Leaf M, Lee CY, Farha OK, Hauser BG, Hupp JT, et al. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. *Nat Chem.* 2012;4(2):83-9.

[28] He Y, Zhou W, Krishna R, Chen B. Microporous metal-organic frameworks for storage and separation of small

hydrocarbons. *Chem Commun.* 2012;48(97):11813-31.

[29] Moellmer J, Moeller A, Dreisbach F, Glaeser R, Staudt R. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011;138(1-3):140-8.

[30] Herm ZR, Swisher JA, Smit B, Krishna R, Long JR. Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture. *J Am Chem Soc.* 2011;133(15):5664-7.

[31] Han D, Jiang FL, Wu MY, Chen L, Chen QH, Hong MC. A non-interpenetrated porous metal-organic framework with high gas-uptake capacity. *Chem Commun.* 2011;47(35):9861-3.

[32] Guo Z, Wu H, Srinivas G, Zhou Y, Xiang S, Chen Z, et al. A metal-organic framework with optimized open metal sites and pore spaces for high methane storage at room temperature. *Angew Chem, Int Ed Engl.* 2011;50(14):3178-81.

[33] Grunker R, Senkovska I, Biedermann R, Klein N, Loh MR, Muller P, et al. A highly porous flexible Metal-Organic Framework with corundum topology. *Chem Commun.* 2011;47(1):490-2.

[34] Juan-Alcaniz J, Gielisse R, Lago AB, Ramos-Fernandez EV, Serra-Crespo P, Devic T, et al. Towards acid MOFs - catalytic performance of sulfonic acid functionalized architectures. *Catal Sci Technol.* 2013;3(9):2311-8.

[35] Serra-Crespo P, Gobechiya E, Ramos-Fernandez EV, Juan-Alcaniz J, Martinez-Joaristi A, Stavitski E, et al. Interplay of Metal Node and Amine Functionality in NH₂-MIL-53: Modulating Breathing Behavior through Intra-framework Interactions. *Langmuir.* 2012;28(35):12916-22.

[36] Ramos-Fernandez EV, Pieters C, van der Linden B, Juan-Alcaniz J, Serra-Crespo P, Verhoeven MWGM, et al. Highly dispersed platinum in metal organic framework NH₂-MIL-101(Al) containing phosphotungstic acid - Characterization and catalytic performance. *J Catal.* 2012;289:42-52.

[37] Juan-Alcaniz J, Goesten MG, Ramos-Fernandez EV, Gascon J, Kapteijn F. Towards efficient polyoxometalate encapsulation in MIL-100(Cr): influence of synthesis conditions. *New J Chem.* 2012;36(4):977-87.

[38] Goesten MG, Gupta KBSS, Ramos-Fernandez EV, Khajavi H, Gascon J, Kapteijn F. Chloromethylation as a functionalisation pathway for metal-organic frameworks. *Crystengcomm.* 2012;14(12):4109-11.

[39] Goesten MG, Juan-Alcaniz J, Ramos-Fernandez EV, Gupta KBSS, Stavitski E, van Bekkum H, et al. Sulfation of metal-organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity. *J Catal.* 2011;281(1):177-87.

[40] Serra-Crespo P, Ramos-Fernandez EV, Gascon J, Kapteijn F. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties. *Chem Mater.* 2011;23(10):2565-72.

[41] Ramos-Fernandez EV, Garcia-Domingos M, Juan-Alcaniz J, Gascon J, Kapteijn F. MOFs meet monoliths: Hierarchical structuring metal organic framework catalysts. *Appl Catal a-Gen.* 2011;391(1-2):261-7.

[42] Juan-Alcaniz J, Ramos-Fernandez EV, Lafont U, Gascon J, Kapteijn F. Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: One-pot synthesis of bifunctional polyoxometalate-MIL-101 catalysts. *J Catal.* 2010;269(1):229-41.

[43] Gross KJ, Carrington KR, Barcelo S, Karkamkar A, Purewal J, Ma S. Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials. 2010.

[44] Sircar S. Gibbsian surface excess for gas adsorption - Revisited. *Ind Eng Chem Res.* 1999;38(10):3670-82.

[45] Murata K, El-Merraoui M, Kaneko K. A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study. *J Chem Phys.* 2001;114(9):4196-205.

- [46] Gumma S, Talu O. Net adsorption: A thermodynamic framework for supercritical gas adsorption and storage in porous solids. *Langmuir*. 2010;26(22):17013-23.
- [47] Gurvitsch L. *J Phys Chem Soc Russ*. 1915;47.
- [48] Poirier E, Dailly A. Investigation of the hydrogen state in IRMOF-1 from measurements and modeling of adsorption isotherms at high gas densities. *J Phys Chem C*. 2008;112(33):13047-52.
- [49] Kitagawa S, Kitaura R, Noro SI. Functional porous coordination polymers. *Angew Chem, Int Ed Engl*. 2004;43(18):2334-75.
- [50] Zhou W, Wu H, Yildirim T. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: Strong dependence of the binding strength on metal ions. *J Am Chem Soc*. 2008;130(46):15268-9.
- [51] Zhou W, Wu H, Hartman MR, Yildirim T. Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: A high-pressure volumetric study. *J Phys Chem C*. 2007;111(44):16131-7.
- [52] Zhou W. Methane storage in porous metal-organic frameworks: Current records and future perspectives. *Chem Rec*. 2010;10(3):200-4.
- [53] Mason JA, Veenstra M, Long JR. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci*. 2014;5(1):32-51.
- [54] Dietzel PDC, Besikiotis V, Blom R. Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. *J Mater Chem*. 2009;19(39):7362-70.
- [55] Wu H, Zhou W, Yildirim T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M₂(dhtp): The important role of open metal sites. *J Am Chem Soc*. 2009;131(13):4995-5000.
- [56] Wiersum AD, Chang JS, Serre C, Llewellyn PL. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: Application to metal-organic frameworks. *Langmuir*. 2013;29(10):3301-9.
- [57] Getzschmann J, Senkovska I, Wallacher D, Tovar M, Fairen-Jimenez D, Dören T, et al. Methane storage mechanism in the metal-organic framework Cu₃(btc)₂: An in situ neutron diffraction study. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010;136(1-3):50-8.
- [58] Sillar K, Sauer J. Ab initio prediction of adsorption isotherms for small molecules in metal-organic frameworks: The effect of lateral interactions for methane/CPO-27-Mg. *J Am Chem Soc*. 2012;134(44):18354-65.
- [59] Ma S, Sun D, Simmons JM, Collier CD, Yuan D, Zhou HC. Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake. *J Am Chem Soc*. 2008;130(3):1012-6.
- [60] Wu H, Simmons JM, Liu Y, Brown CM, Wang XS, Shengqian M, et al. Metal-organic frameworks with exceptionally high methane uptake: Where and how is methane stored? *Chem - Eur J*. 2010;16(17):5205-14.
- [61] Peng Y, Srinivas G, Wilmer CE, Eryazici I, Snurr RQ, Hupp JT, et al. Simultaneously high gravimetric and volumetric methane uptake characteristics of the metal-organic framework NU-111. *Chem Commun*. 2013;49(29):2992-4.
- [62] Morris RE, Wheatley PS. Gas storage in nanoporous materials. *Angew Chem, Int Ed Engl*. 2008;47(27):4966-81.
- [63] Wu H, Simmons JM, Srinivas G, Zhou W, Yildirim T. Adsorption sites and binding nature of CO₂ in prototypical metal-organic frameworks: A combined neutron diffraction and first-principles study. *J Phys Chem Lett*. 2010;1(13):1946-51.
- [64] Chowdhury P, Mekala S, Dreisbach F, Gumma S. Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous Mesoporous Mater*. 2012;152:246-52.
- [65] Dietzel PDC, Johnsen RE, Fjellvog H, Bordiga S, Groppo E, Chavan S, et al. Adsorption properties and structure of CO₂ adsorbed on open coordination sites of metal-organic framework Ni₂(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction. *Chem Commun*. 2008(41):5125-7.
- [66] Mota JPB. Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption. *AIChE Journal*. 1999;45(5):986-96.
- [67] Chang KJ, Talu O. Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. *Appl Therm Eng*. 1996;16(5 SPEC. ISS.):359-74.
- [68] Mu B, Walton KS. Thermal analysis and heat capacity study of metal-organic frameworks. *J Phys Chem C*. 2011;115(46):22748-54.
- [69] Liu D, Purewal JJ, Yang J, Sudik A, Maurer S, Mueller U, et al. MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(7):6109-17.
- [70] Huang BL, Ni Z, Millward A, McGaughey AJH, Uher C, Kaviani M, et al. Thermal conductivity of a metal-organic framework (MOF-5): Part II. Measurement. *Int J Heat Mass Transfer*. 2007;50(3-4):405-11.
- [71] Purewal JJ, Liu D, Yang J, Sudik A, Siegel DJ, Maurer S, et al. Increased volumetric hydrogen uptake of MOF-5 by powder densification. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(3):2723-7.
- [72] Tagliabue M, Rizzo C, Millini R, Dietzel PDC, Blom R, Zanardi S. *J Porous Mater*. 2011;18:289-96.
- [73] Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE, Kiener C, Muller U. Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(16):6333-5.