

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD EN AIRE Y APLICACIÓN A COMPRESIÓN TÉRMICA DE HIDRÓGENO (CTH) DE INTERMETÁLICOS TIPO AB₅

N.M. Cerón Hurtado ^a y M.R. Esquivel ^{a,b,c}

^a Centro Atómico Bariloche, CNEA, Bustillo km. 9.5, Bariloche, Argentina.

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

^c CRUB, Universidad Nacional del Comahue, Quintral 1250, Bariloche, Argentina.

esquivel@cab.cnea.gov.ar

Introducción:

En la tecnología del hidrógeno, la CTH (compresión térmica de hidrógeno) es una etapa equivalente a las estaciones de suministro de nafta y gas-oil actualmente disponibles en la tecnología basada en combustibles fósiles. El proceso unitario de CTH está fundamentado en la relación funcional entre presión y temperatura establecida por el material formador de hidruro (AB₅) [1].

En tal sentido, el material constituye el corazón del compresor por lo que sus características micro y estructurales influyen sobre las variables operativas más importantes, incluyendo entre éstas la relación de compresión (R_c) y la máxima capacidad de absorción. En este trabajo, se analizan estos valores en relación con la exposición del material a atmósferas agresivas (aire) en distintas condiciones de tiempo (t) y temperatura (T) [2].

Experimental:

Se analizan las propiedades de sorción de hidrógeno por volumetría. El material consiste en muestras de composición $\text{LaNi}_{4.70}\text{Al}_{0.30}$ con un alto grado de cristalización (tamaño de cristalita $> 1000 \text{ \AA}$) activadas por 10 ciclos de absorción y desorción de hidrógeno y expuestas a Ar (atmósfera inerte) y a aire a temperatura ambiente durante 1 h y 54 d y expuesta a temperatura ambiente 1h a $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtienen las curvas de absorción y desorción para valores entre 25 y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 1 y 1000 kPa . A partir de éstos, se miden las propiedades de sorción en equilibrio (ΔH y ΔS) y las características de las curvas PCT. Las propiedades estructurales y microestructurales del material fueron estudiadas por difracción de rayos X (DRX), la morfología y distribución de tamaño de partículas fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química por espectroscopía dispersiva en energías (EDS).

Resultados:

Al límite de detección de la técnica, se determinó por DRX que la muestra consiste en una mezcla de dos estructuras: $\text{LaNi}_{4.70}\text{Al}_{0.30}$ y Ni. Las estructuras fueron refinadas por el método Rietveld. Se obtuvo que la estructura mayoritaria es $\text{LaNi}_{4.70}\text{Al}_{0.30}$ ($P6/mmm$; $a = 5.028(4) \text{ \AA}$, $c = 4.008(4) \text{ \AA}$) con un porcentaje m/m = $95 \pm 1\%$, mientras que la minoritaria es Ni ($Fm3m$; $a = 3.576(7) \text{ \AA}$) con un porcentaje m/m = $5 \pm 1\%$. A partir del análisis de imágenes SEM mediante un software desarrollado ad-hoc, se determinó que la distribución de tamaños de partículas es entre 15 y $700 \text{ }\mu\text{m}$.

Se determinó que las propiedades de sorción de hidrógeno presentan variaciones despreciables para los valores de P_{eq} a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (absorción) y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (desorción). Los primeros se encuentran entre 70 ± 5 y $82 \pm 5 \text{ kPa}$ mientras que los segundos se encuentran entre 657 ± 5 y $712 \pm 5 \text{ kPa}$. Los valores de las propiedades de sorción en equilibrio fueron calculados para muestras trabajadas en Ar y aire. Para los primeros los valores obtenidos son $\Delta H^\circ_{\text{a}} = 30 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ_{\text{a}} = 130 \pm 5 \text{ J.mol}^{-1}$ y $\Delta H^\circ_{\text{d}} = 31$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^{\circ}_d = 140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que para muestras tratadas en aire a $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ los valores son $\Delta H^{\circ}_a = 30 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^{\circ}_a = 140 \pm 5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H^{\circ}_d = 33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^{\circ}_d = 150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [2]

Conclusiones:

A partir de los datos experimentales obtenidos por volumetría se concluye que los cambios en los valores de P_{eq} para los procesos de absorción y desorción de hidrógeno son despreciables para muestras tratadas en Ar y en aire a distintas temperaturas. A partir de los mismos, se obtuvieron los valores de equilibrio termodinámico (ΔH y ΔS) y los de relación de compresión (R_c) con cambios despreciables entre las distintas muestras obteniéndose una $R_{C_{\text{max}}} = 9$ y una $R_{\text{cop}} = 7.2$ para un rango de temperaturas entre 25 y $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estos resultados indican que el dispositivo intermetálico puede ser operativo incluso luego de aperturas accidentales de un potencial dispositivo compresor que pongan en contacto el material con aire, lo cual también implica que no es necesario el manejo y acopio del intermetálico tipo AB_5 en atmósfera inerte (Ar) con la consiguiente disminución en costos.

La aplicación de estos resultados a dispositivos compresores de hidrógeno de 1 etapa motivó la presentación de este trabajo.

Referencias:

[1] M.R. Esquivel, M.G. Rodríguez, Energy Materials: Materials Science & Engineering for Energy Systems, 2009, 4, p 145 – 149.

[2] N.M. Cerón-Hurtado, M.R. Esquivel, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 10376-10379.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a CONICET (PIP 0109), a ANPCYT y a CNEA por el financiamiento parcial de este trabajo.