

DISEÑO DE MEZCLAS DE ALEACIONES AB_5 - AB_5' APLICABLES A COMPRESIÓN DE HIDRÓGENO

DESIGN OF AB_5 - AB_5' ALLOY MIXTURES APPLIED TO HYDROGEN COMPRESSION

P. Girardin ¹, M.R. Esquivel ^{2,3,4,5} y G. Meyer ^{2,3,4}

¹ Depto de Física, UNLP, Calles 49 y 115 (B1900CCG), La Plata, Argentina.

² Instituto Balseiro (UNCu y CNEA), Centro Atómico Bariloche, Avda. Bustillo km 9,5 (R8402AGP), S.C. de Bariloche, Argentina.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

⁴ Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, Avda. Bustillo km 9,5 (R8402AGP) S.C. de Bariloche, Argentina.

⁵ Centro Regional Universitario Bariloche, (UNCo), Quintral 1250, (R8400FRF), S.C. de Bariloche, Argentina
e-mail: esquivel@cab.cnea.gov.ar

El estudio de las propiedades estructurales y de interacción con hidrógeno de compuestos tipo AB_5 se ha vuelto de interés actual debido a su aplicación en dispositivos de compresión térmica de este fluido. En este trabajo, se discuten y se analizan los datos experimentales de sorción de hidrógeno de la mezcla $La_{0.68}Ce_{0.18}Nd_{0.08}Pr_{0.06}Ni_5$ - $LaNi_5$ en función de esta aplicación.

Se obtuvieron las condiciones experimentales para el funcionamiento de un compresor térmico de una etapa con una relación final de compresión de 3.80. A partir de las mismas, se calcularon los valores de ΔH y ΔS de formación y descomposición del hidruro para el sistema AB_5 - AB_5' - H_2 en el rango de temperaturas entre 25 °C y 90 °C.

The study of the structural and sorption properties of AB_5 compounds are of current interest due to its application to thermal hydrogen compression devices. In this work, the experimental sorption of hydrogen by a $La_{0.68}Ce_{0.18}Nd_{0.08}Pr_{0.06}Ni_5$ - $LaNi_5$ mixture is discussed in relation to this application.

The experimental conditions for a one stage thermal compressor were obtained. A final compression relationship of 3.80 was achieved. From these data, the ΔH and ΔS values corresponding to the hydride formation/decomposition in the AB_5 - AB_5' - H_2 system were obtained for the 25 to 90 °C range.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades teóricas, estructurales y de interacción con hidrógeno de aleaciones tipo AB_5 aplicados a compresión térmica de hidrógeno ^{1,2,3}, es de sumo interés actual. La factibilidad de esta aplicación está dada por la posibilidad de realizar ajustes composicionales en el intermetálico, los cuales producen cambios en las propiedades cinéticas y de equilibrio de su interacción con hidrógeno.

El enfoque tradicional de este estudio se basa en la síntesis por diversos métodos tales como coprecipitación, molienda reactiva y fusión fijando la composición inicial del AB_5 . Una vez obtenido el intermetálico, se analizan las propiedades cinéticas y termodinámicas de sorción de hidrógeno y se correlacionan con la composición inicial.

A diferencia de aquél enfoque, en este trabajo se propone el estudio de la interacción con hidrógeno de una mezcla representativa $AB_5(50\%m/m)$ - $AB_5'(50\%m/m)$. El mismo permite disponer de un sistema cuya composición global pueda ser ajustada mezclando las cantidades apropiadas de $AB_{5(x)}$ - $AB_{5'(1-x)}$, para valores de x entre 0 y 1, sin la restricción de tener la composición inicial fija. Este enfoque exige que, a las temperaturas y presiones operativas típicas de los compresores térmicos de hidrógeno, de 10 a 90 °C y de 0 a 300 atm, los

intermetálicos constituyentes de la mezcla no reaccionen entre sí.

En un trabajo previo ⁴, se determinó que no se observan interacciones entre los intermetálicos $(La_{0.68}Ce_{0.18}Nd_{0.08}Pr_{0.06})Ni_5$ y $LaNi_5$ en el rango operativo de 0 a 60 atm y de 25 a 90 °C para un número bajo de ciclos operativos.

En este trabajo, se discuten los resultados obtenidos de las propiedades de sorción y aplicados a una etapa de compresión. La posibilidad de utilizarlos en el desarrollo de aleaciones aptas para compresión de hidrógeno ha impulsado la elaboración de este trabajo.

II. EXPERIMENTAL

Se formó por mezclado mecánico una mezcla $LaNi_5$ (50% m/m)- $(La_{0.68}Ce_{0.18}Nd_{0.08}Pr_{0.06})Ni_5$ (50 % m/m), a partir de $LaNi_5$ comercial y de un intermetálico sintetizado por aleado mecánico de $LaNi_5$ y $MmNi_5$ ^{5,6}. La manipulación de los reactivos y productos fue realizada en caja de guantes en atmósfera de Ar con control de contenido de O_2 (Series 3000, Alpha Omega) y mantenido a valores menores de 5 ppm con el fin de minimizar la oxidación superficial de las muestras.

Un equipo volumétrico tipo Sievert fue usado para determinar las propiedades de sorción de la mezcla en muestras de masas del orden de 0.5 g. Las características

del dispositivo experimental fueron publicadas previamente ⁷.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicación de los datos experimentales a compresión térmica de hidrógeno en una etapa.

En las figuras 1 y 2 se muestran las isotermas de absorción de la mezcla $\text{LaNi}_5\text{-La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5$ en el rango de temperaturas de 25 a 90 °C ⁴.

En la Figura 1 puede observarse claramente que la pendiente de las isotermas se incrementa con el aumento de la temperatura.

En el caso de la isoterma de 90 °C, este efecto es debido a la presencia de dos plateaus correspondientes a la formación de LaNi_5H_6 y LaNi_5H_3 ⁸

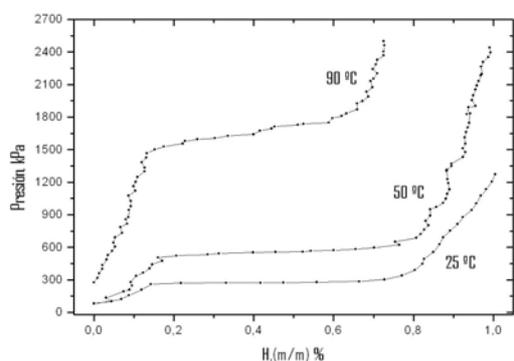


Figura 1. Isotermas de absorción para el rango de temperaturas entre 25 a 90 °C.

La presencia del plateau doble es más evidente en las curvas de desorción mostradas en la Figura 2, ya que se observa en todo el rango de temperaturas.

Este doble plateau es originado por el LaNi_5 ⁴, ya que en las condiciones en que fue mezclado con LaNi_5 , el $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5$ no presentaba un plateau definido ⁴.

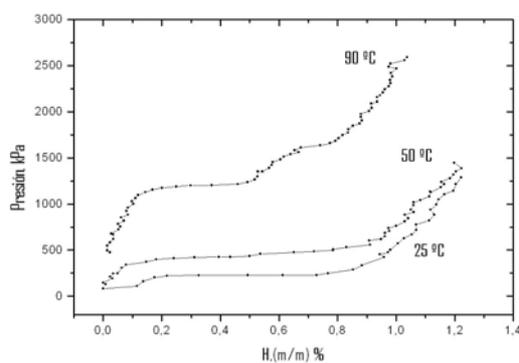


Figura 2. Isotermas de desorción para el rango de temperaturas entre 25 a 90 °C.

A partir de los valores de presión de equilibrio de las isotermas mostradas en las figuras 1 y 2, es posible obtener el diagrama de Van't Hoff correspondiente a este rango de temperaturas como se muestra en la Figura 3.

Para la construcción del diagrama, se han elegido los valores más desfavorables a los efectos de la aplicación en compresión térmica. Esto implica que, para cada isoterma, se seleccionaron los valores mínimos de presión para los plateaus de desorción y los valores máximos para los de absorción. En la Figura 3, las primeras se indican con círculos vacíos y las segundas con círculos llenos. El proceso de compresión térmica de hidrógeno en una etapa puede ser explicado en base al diagrama de esta Figura.

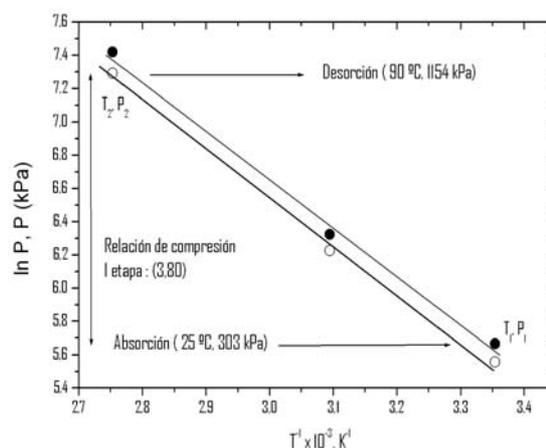


Figura 3. Diagrama de Van't Hoff de la mezcla $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5\text{-LaNi}_5$

El hidrógeno es absorbido por la mezcla $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5\text{-LaNi}_5$ en el punto T_1, P_1 a 25 °C y a 300 kPa.

La capacidad máxima observada para esta mezcla a esa presión es 0.8 % m/m, como se observa en la Figura 1. En este punto, el suministro de fluido es cerrado, el sistema reactor es aislado y llevado a condiciones definidas por T_2, P_2 , a 90 °C y 1150 kPa. Luego el sistema es abierto y el hidrógeno es desorbido, siguiendo la isoterma correspondiente que se observa en la Figura 2. El sistema es enfriado y llevado nuevamente a condiciones (T_1, P_1) para reiniciar el ciclo de compresión. Como resultado global del proceso, se obtiene el fluido comprimido con una relación (presión final/presión inicial) de 3,80.

Obtención de datos termodinámicos a partir de los datos experimentales

Debido a que el sistema compresor debe ser calentado/refrigerado para poder trabajar en los puntos operativos seleccionados de presión y temperatura, debe conocerse el calor absorbido / liberado por la formación /descomposición del hidruro. De los valores del diagrama de Van't Hoff es posible obtener los datos de cambio de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) para estos procesos. Un resumen de los mismos se presenta en la Tabla 1.

A partir de los datos de ΔH calculados es posible estimar la cantidad de fluido refrigerante/calefactor a utilizar en el proceso de compresión térmica de hidrógeno, mientras que los valores de ΔS brindan información termodinámica útil para este sistema.

Tabla 1: Datos de ΔH y ΔS de absorción / desorción para $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5 - \text{H}_2$

Inter-metálico	ΔH_{abs} (kJ/mol H_2)	ΔS_{abs} (J/mol $\text{H}_2\cdot\text{K}$)	ΔH_{des} (kJ/mol H_2)	ΔS_{des} (J/mol $\text{H}_2\cdot\text{K}$)
$\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5 - \text{LaNi}_5$	-46 ± 3	126 ± 1	46 ± 1	123 ± 1
LaNi_5	-30^9	-105^9	-----	-----
MmNi_5	-30^{10}	-----	-----	-----

A modo comparativo, se muestran valores de LaNi_5^9 y MmNi_5^{10} (en este último caso no se especifica la composición del mischmetal). Puede verse que los valores termodinámicos obtenidos se encuentran dentro de los valores cercanos para intermetálicos individuales tipo AB_5 , asimismo es notable la baja histéresis que exhibe el sistema mezcla, como puede observarse del diagrama de Van't Hoff de la Figura 3 y de la comparación entre las curvas de absorción y desorción a la misma temperatura de las Figuras 1 y 2.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo, se analizan los datos experimentales de sorción de una mezcla $\text{LaNi}_5\text{-La}_{0.68}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.06}\text{Ni}_5$. Se obtuvieron los valores experimentales de presión y temperatura de inicio y fin del ciclo de operación y la relación final de compresión aplicables a un dispositivo de compresión de hidrógeno que utilice esta mezcla de intermetálicos. De los diagramas de Van't Hoff obtenidos a partir de los datos experimentales se calcularon los valores de ΔH necesarios para cálculos de intercambio de calor. El análisis de las propiedades de la mezcla a un número elevado de ciclos de absorción/desorción es el núcleo de un próximo trabajo.

V. REFERENCIAS

- 1- P. Muthukumar, M. Prakash Maiya, S. Srinivasa Murthy, Int. J. Hydrogen Energy, **27**, 1083-1092, (2002).
- 2- Z. Dehouche, N. Grimard, F. Laurencelle, J. Goyette, T.K. Bose, J. Alloys Compd, **399**, 224-236, (2005).
- 3- P. Dantzer, Mat. Sc. Eng. A, **329-331**, 313-320, (2002).
- 4- P. Girardin, M.R. Esquivel, G. Meyer, Actas de las Jornadas SAM/CONAMET 2007. En Prensa.
- 5- B.A. Talagañis, M.R. Esquivel, G. Meyer, Actas de las Jornadas SAM/CONAMET 2007, En Prensa.
- 6- M.R. Esquivel, G. Meyer, J. Alloys Compd, **446-447**, 212-217, (2007)
- 7- G. Meyer, D. Rodriguez, F. Castro, G. Fernandez, Proceedings of the 11 th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Hydrogen Energy Process, Vol XI, (1996), 1293 – 1298
- 8 - T. Matsumoto, A. Matsushita, J. Less Comm. Met, **123**, 135-144, (1986)
- 9 – G. Liang, J. Huot, R. Schulz, J. Alloys Compd, **320**, 133 – 139, (2001).
- 10- L. Schlapbach, I. Anderson, J.P. Burger, Materials Science and Technology, Vol 3.A y 3.B, (1993),

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, (Proyecto PIP N° 6448), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICT N° 33473 y PICT N° 12-15065) y a la Universidad Nacional de Cuyo (Proyecto: 06/C256 “Acondicionamiento de aleaciones formadoras de hidruros para aplicación en compresión de hidrógeno”) por el financiamiento parcial de este trabajo