

Síntesis de un hidruro metálico base Ti-V-Cr para ser utilizado en almacenamiento de
hidrógeno

Jose Antonio Amézquita Martínez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Óscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Codirector

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mi mamá, por ser el pilar más importante, por demostrarme siempre su cariño, apoyo incondicional y por ser mi ejemplo de mujer fuerte, luchadora y perseverante.

A mi padre y hermano David, a pesar de nuestra distancia física, siento que están conmigo siempre y que sin ustedes esto no sería posible, además de ser mi ejemplo de dedicación, superación personal y profesional.

A mi hermano Sebastián que compartimos momentos difíciles que nos hicieron avanzar mentalmente, darnos cuenta de que la vida se vive día a día y que, aunque cometemos errores, siempre hay tiempo para rectificar.

A los compañeros que tuve durante esta etapa universitaria que me ayudaron a madurar críticamente. A mis amigos Ferney y Camilo quienes realmente fueron la compañía en los buenos y los malos momentos.

Por último, pero no menos importante a Jazlyth, esa persona con la que pude compartir la mayoría de esta temporada y que encontré en ella la felicidad y el respaldo en los momentos que más lo necesitaba.

Jose Antonio Amézquita Martínez

Agradecimientos

Quisiera agradecer enormemente al codirector de este proyecto el profesor Darío Yesid Peña Ballesteros por permitirme llevar a cabo este proyecto.

Al profesor Óscar Andrés Vargas Ceballos quien con su experiencia, sabiduría y orientación me ayudó en todos los aspectos de este trabajo, y quien se convirtió en un modelo a seguir para mí.

A toda la comunidad de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales que contribuyeron en mi formación intelectual y profesional.

Al proyecto VIE 2502 del cual este proyecto es un resultado y financiado por la Universidad Industrial de Santander.

Al profesor Víctor Hugo del laboratorio de nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana por permitirme realizar pruebas técnicas.

Al personal del Parque Tecnológico Guatiguará y particularmente del laboratorio de rayos x. A Laura Pinto, Diego Hernández y especialmente a Juan Arenas quienes desde su experiencia me ayudaron en varios aspectos del trabajo guiándome en momentos de dudas en incertidumbres.

A todos ellos, gracias por brindarnos su apoyo y hacer que este proyecto sea posible.

Jose Antonio Amézquita Martínez

Tabla de contenido

| | Pág. |
|--|-------------|
| Introducción..... | 13 |
| 2. Objetivos..... | 14 |
| 2.1 Objetivo General | 14 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 14 |
| 3. Marco Teórico | 15 |
| 3.1 Aleaciones de Ti-V-Cr..... | 15 |
| 3.1.1 Hidruros intermetálicos | 15 |
| 3.2 Molienda Mecánica | 15 |
| 3.3 Hidrogenación | 16 |
| 3.3.1 Hidrógeno | 16 |
| 3.3.2 Almacenamiento de hidrógeno | 16 |
| 3.4 Hidruros metálicos..... | 17 |
| 3.5 Métodos de caracterización de hidruros | 17 |
| 3.6 Antecedentes..... | 18 |
| 4. Metodología Experimental | 19 |
| 4.1 Reactor de hidrógeno | 19 |
| 4.2 Criterio de aceptación | 20 |
| 4.2.1 Criterio visual..... | 21 |

| | |
|--|----|
| 4.2.2 Criterio dado por la masa teórica de hidrógeno | 21 |
| 4.3 Síntesis del material metálico..... | 22 |
| 4.3.1 Tiempos de molienda..... | 23 |
| 4.3.2 Estequiometria | 24 |
| 4.4 Hidruro metálico | 24 |
| 4.4.1 Presión | 25 |
| 4.4.2 Temperatura..... | 25 |
| 4.5 Nomenclatura de las muestras..... | 26 |
| 4.6 Caracterización del material obtenido..... | 26 |
| 4.6.1 Cantidad de hidrógeno | 26 |
| 4.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)..... | 26 |
| 4.6.2.1 Difracc.eva | 27 |
| 4.6.2.2 Difracc.topas..... | 27 |
| 4.6.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM) | 27 |
| 5. Resultados y discusiones | 28 |
| 5.1 Tiempo de molienda | 28 |
| 5.1.1 Material metálico..... | 28 |
| 5.1.2 Inserción de hidrógeno | 31 |
| 5.2 Estequiometría | 35 |
| 5.2.1 Material metálico..... | 35 |

5.1.2 Inserción de hidrógeno 36

5.3 Presión 38

5.4 Temperatura..... 42

6. Conclusiones..... 44

7. Recomendaciones 45

Referencias Bibliográficas..... 46

Apéndices 50

Lista de Tablas

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Estudio de la literatura acerca de la inserción de hidrógeno por aleaciones base Ti-V-Cr..... | 18 |
| Tabla 2. Datos de interés del hidrógeno (chemist, s.f.)..... | 22 |
| Tabla 3. Tamaño de muestra de los elementos usados para este proyectos. | 22 |
| Tabla 4. Presiones utilizadas en el proceso de inserción de hidrógeno..... | 25 |
| Tabla 5. Temperaturas utilizadas en el proceso de inserción de hidrógeno. | 25 |
| Tabla 6. Parámetros de microscopía electrónica de barrido..... | 28 |
| Tabla 7. Fases resultantes del análisis DRX, sistema cristalino y grupo espacial..... | 29 |
| Tabla 8. Tamaños de grano de las muestras tras su caracterización por medio de la técnica SEM..... | 30 |
| Tabla 9. Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación..... | 31 |
| Tabla 10. Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos..... | 33 |
| Tabla 11. Fases resultantes del análisis DRX, sistema cristalino y grupo espacial..... | 34 |
| Tabla 12. Relaciones estequiométricas con disminución de Cromo. | 35 |
| Tabla 13. Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación. | 36 |
| Tabla 14. Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos..... | 37 |
| Tabla 15. Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación. | 38 |
| Tabla 16. Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos..... | 39 |

Tabla 17. Fases resultantes del análisis DRX, sistema cristalino y grupo espacial..... 41

Tabla 18. Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación. 42

Tabla 19. Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos..... 43

Lista de figuras

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1 Registro fotográfico del montaje del reactor de hidrógeno..... | 19 |
| Figura 2. Registro fotográfico del montaje del cuerpo del reactor. | 20 |
| Figura 3. Registro fotográfico del recipiente y esferas para la molienda mecánica. | 23 |
| Figura 4. Difracción de rayos X (DRX) para las muestras desde TVC-0 hasta TVC-21..... | 28 |
| Figura 5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras desde 6 hasta 21 a 1kX. | 29 |
| Figura 6. Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco. | 31 |
| Figura 7. Rango de estudio del cambio de presión de la muestra de 6 horas con respecto al blanco. | 32 |
| Figura 8. DRX de las muestras después de la hidrogenación..... | 33 |
| Figura 9. Difracción de rayos X (DRX) para las muestras desde TVC0 hasta TVC. | 36 |
| Figura 10. Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco. | 37 |
| Figura 11. Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco. | 39 |
| Figura 12. DRX de la muestra después de la hidrogenación..... | 40 |
| Figura 13. Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco. | 42 |

Lista de apéndices

| | Pág. |
|--|-------------|
| Apéndice A. Registros fotográficos de relevancia. | 50 |
| Apéndice B. Micrografías y algunos valores usados para el software ImageJ..... | 51 |
| Apéndice C. Curvas de temperaturas. | 53 |
| Apéndice D. Punto inicial y final utilizados para el determinar volumen de inserción de hidrógeno..... | 54 |
| Apéndice E. Registro fotográfico de distintas muestras..... | 55 |
| Apéndice F. Extractos de Newton Raphson de la muestra TVC-6.15.250. | 56 |

Resumen

Título: Síntesis de un hidruro metálico base Ti-V-Cr para ser utilizado en almacenamiento de hidrógeno*

Autor: Jose Antonio Amézquita Martínez**

Palabras Clave: Hidruro metálico, almacenamiento de Hidrógeno, aleaciones base Titanio-Vanadio-Cromo, volumen teórico, tamaño de grano.

Descripción: En este proyecto se sintetizó un hidruro metálico base Titanio-Vanadio-Cromo a diferentes características de tiempo de molienda, estequiometría, presión inicial de hidrógeno y la temperatura a la cual se realizó dicha inserción. Se van realizando algunas variaciones a las propiedades iniciales, determinando con cuál de ellas se obtiene la mayor cantidad de inserción de hidrógeno.

Para saber cuánto gas va ingresando a la muestra se establece el volumen teórico en cada momento del proceso, comparando las curvas de presión obtenidas y donde haya un cambio considerable entre estas, se calcula la nueva masa. Las gráficas se logran al ejecutar el experimento bajo exactamente las mismas condiciones, pero una sin el elemento de estudio, denominada “la prueba en blanco”.

El extracto de material se obtuvo mediante molturación mecánica a tres, seis, nueve, quince y veintiún horas, inicialmente con una relación estequiométrica igual. Luego se determina si disminuyendo la proporción de uno de los elementos a la mitad y totalmente, hay cambios significativos en la inserción del gas. Finalmente, se varía la cuantía original del fluido a quince y treinta bares, y la temperatura a trescientos y trescientos cincuenta grados Celsius. Además, se llevó a cabo un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), determinando los cambios significativos que se dieron en cuanto al tamaño de grano, estructura y composición.

* Tesis de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales. Ingeniería Metalúrgica. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos. Doctor en Química. Codirector: Darío Yesid Peña Ballesteros. Doctor en Corrosión.

Abstract

Title: A metallic hydride synthesis source on Ti-V-Cr to be used as hydrogen storage.

Author: Jose Antonio Amézquita Martínez**

Key Words: Metal hydride, Hydrogen storage, Titanium-Vanadium-Chromium alloys, theoretical volume, grain size.

Description: For this project, a metallic hydride composed of Titanium-Vanadium-Chromium was synthesized with different characteristics, such as milling time, stoichiometry, initial hydrogen pressure, and the temperature used for the insertion. Some variations are performed to the original properties, stating which of them the most hydrogen is inserted with.

To know how much gas is getting into the sample, the theoretical volume is established every second of the process. By comparing the pressure curves obtained where there's a considerable change between them, the new mass is calculated. The graphics are achieved by executing the experiment under the exact same conditions, but one of them without the subject of study, called the "blank test".

The extracted material is acquired through mechanical milling over three, six, nine, fifteen, and twenty-one hours, initially with an equal stoichiometry relationship. Changes in the gas insertion are determined by decreasing the proportion of one of the metals to a half and to zero from the original composition. Finally, the original quantity of the fluid is changed to fifteen and thirty bars and the temperature to three hundred and three hundred and fifty Celsius degrees. Besides, a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (DRX) were performed to some of the samples, determining the significant changes relating to grain size, structure, and composition.

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos. Doctor in Chemistry Codirector: Darío Yesid Peña Ballesteros. Doctor in Corrosion.

Introducción

La humanidad se ha venido desarrollando tanto como sociedad, en población y en tecnología, por lo que a medida que el tiempo va pasando, el uso de energía se hace mayor siendo actualmente indispensable. Se han utilizado productos derivados del petróleo, gas natural y carbón para esta función (Tarhan y Ali, 2021), aunque esto genera un problema ambiental y que ha aumentado casi de manera exponencial.

La emisión de dióxido de carbono (CO_2) que produce el uso de estos recursos es bastante significativa e impacta de manera negativa al medio ambiente. El uso de energía limpia con recursos renovables, con casi nulas emisiones de este gas, pasó entonces a ser un tema de vital importancia para todo el mundo. Incluso el panel internacional del cambio climático (IPCC) dice que “la descarbonización debe ocurrir en el sistema energético global” (Magnus y Dukuma, 2021).

El avance de los dispositivos móviles es tal que los individuos poseen al menos tres en sus casas. Cada vez se necesitan que ofrezcan mayor tiempo de uso y durabilidad. El hidrógeno ha sido motivo de estudio para suplir este tipo de combustibles fósiles, puesto que es una fuente de energía limpia (Singh et al, 2020) y un gas abundante que puede mejorar estos dispositivos, sin ser lo único en que se consigue implementar, aunque existen aún algunos aspectos que se deben tener en cuenta como su transporte y almacenamiento.

Los compuestos metálicos y los materiales a base de carbono son los principales objetos de análisis para almacenar dicho gas, aunque con los primeros se han obtenido resultados más eficientes (Sakintuna et al, 2007). Por lo que es de suma importancia analizar aquellos metales, aleaciones e inclusive intermetálicos que ofrezcan una gran capacidad de

inserción de átomos de hidrógeno.

Por lo que teniendo en cuenta las condiciones de presión, temperatura, estequiometría y tiempo de molienda que ayude a obtener un hidruro metálico base Ti-V-Cr con una cantidad de hidrógeno considerable, y realizando su respectivo análisis morfológico, fisicoquímico y estructural, sería un gran aporte a esta problemática y a posteriores investigaciones.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Obtener un hidruro metálico base Ti-V-Cr a unas condiciones de molienda, estequiometría, presión y temperatura que permitan el almacenamiento de la mayor cantidad de hidrógeno.

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar un material metálico base Ti-V-Cr por molienda mecánica a diferentes tiempos de molienda y estequiometrías.

Determinar las condiciones de presión y temperatura que permiten obtener un hidruro metálico base Ti-V-Cr con un alto contenido de hidrógeno.

Identificar las características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de los hidruros metálicos sintetizados, para correlacionarlas con su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

3. Marco Teórico

3.1 Aleaciones de Ti-V-Cr

El Titanio y sus diferentes aleaciones tiene buenas propiedades mecánicas y físicas que lo hacen considerable para aplicaciones aeroespaciales, energéticas y en la industria química (Jiang et al, 2022). Ahora bien, al usar un compuesto con Vanadio y Cromo con una estructura cristalina BCC alcanza aproximadamente 2,5% en peso de inserción de hidrógeno (Tarasov et al, 2021). Su principal desventaja es la capacidad de recarga que es bastante menor que otros tipos de hidruros.

3.1.1 Hidruros intermetálicos

Dicho tipo de materiales están en un rango muy amplio de elementos puesto que se obtienen de distintas composiciones, la fórmula para los hidruros intermetálicos es $A_m B_n H_x$ (Rusman y Dahari, 2016), siendo A y B metales. En el momento que el hidrógeno reacciona con estos metales da lugar a soluciones sólidas cristalinas o amorfas. Aun cuando en un futuro estos compuestos pueden dotar de una capacidad de hasta seis por ciento de almacenamiento, con lo estudiado en la actualidad con los intermetálicos se puede llegar máximo a dos por ciento Algunos de los más relevantes son los AB_5 , AB_2 , AB , A_2B , aunque el Titanio es capaz de formar en la mayoría de los casos TiB_2 y Ti_2B . Algunas de las investigaciones demostraron que usando Vanadio, Cromo o Manganeso como metales en los hidruros mejora la inserción del gas de los diferentes agregados.

3.2 Molienda Mecánica

Es frecuente sintetizar hidruros metálicos por molienda de los elementos en polvo en una atmósfera con el gas o una posterior inserción del gas, ya sea primero binario y

complementar con el otro elemento o ya directamente el material ternario (Ney et al, 2011) y hay varias posibilidades que se han venido estudiando para este fin. La más común es el metal pulverizado con un flujo de hidrógeno, obteniendo así esencialmente el compuesto metálico y el hidruro. Para dicho proceso, independientemente de la manera escogida, se debe tener en cuenta las relaciones de peso entre las esferas y las muestras, y consideraciones importantes como la velocidad y tiempos de pausa de las máquinas.

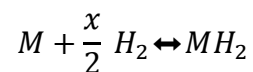
3.3 Hidrogenación

3.3.1 *Hidrógeno*

Es el elemento más abundante del planeta, su uso ayuda a reducir la contaminación ambiental, puesto que disminuye las emisiones de carbono, su fuente se encuentra en la superficie de la tierra o debajo de la misma como en fuentes hídricas. Tiene mayor contenido energético por peso comparado con diferentes tipos de combustibles (Amirthan y Perera, 2022), aunque su principal diferencia es que al utilizar dicho gas se produce agua, mientras que los residuos de los otros son altamente contaminantes en su mayoría y se puede almacenar en estado gaseoso o líquido.

3.3.2 *Almacenamiento de hidrógeno*

La reacción química que da lugar a la formación de un hidruro metálico sería la siguiente (Sakintuna et al, 2007), donde M representa el metal, así:



Generalmente se crean dos tipos de hidruros, la fase α en la cual solo una parte de hidrógeno se absorbe y otra β donde está completamente formado. Los metales de bajo peso, y aquellos cuya inserción de hidrógeno se encuentra en una relación atómica de hasta el doble ($\frac{H}{M} = 2$), son los más apetecidos.

Ahora bien, el hidrógeno se puede almacenar en una gran variedad de compuestos teniendo en cuenta las condiciones del proceso como temperatura o presión donde los mecanismos principales se dividen en dos tipos, los químicos y la fisisorción. Los primeros se dan por medio de una reacción química cuyos materiales son amoníaco, hidruros metálicos, ácido fórmico, carbohidratos, entre otros (Niaz et al, 2015). En el otro proceso el gas molecular se difunde solamente por la superficie del compuesto que pueden ser nanotubos de carbón o zeolitas.

3.4 Hidruros metálicos

Varios metales o aleaciones poseen la capacidad de absorber hidrógeno formando hidruros a una temperatura no tan alta e inclusive ambiente. Estos tienen la propiedad de almacenar el gas entre 5 y 7% en peso (Niaz et al, 2015), y tienden a crear enlaces tan fuertes que generalmente se necesita una mayor temperatura para liberar el fluido que para absorberlo resultando en un compuesto poco reactivo lo que es bueno para diferentes estudios. La selección de la materia prima para la formación del hidruro se basa en distintos factores, uno de ellos es que el proceso debe ser reversible en el rango de operación para la aplicación planeada (Tarasov et al, 2021), teniendo siempre en cuenta la presión, la temperatura y la composición de este (P-c-T). Los compuestos intermetálicos han demostrado ser uno de estos materiales capaces de absorber grandes cantidades de hidrógeno.

3.5 Métodos de caracterización de hidruros

Existen cuatro métodos que permiten que algunas propiedades del hidruro en el proceso de inserción de hidrógeno sean determinadas teórica o experimentalmente. El primero es el dieléctrico que trata de determinar la densidad del gas a partir de la medida de su constante dieléctrica, requiriendo un flujo de corriente, un medidor de capacitancia y altas presiones para disminuir el error (Chabane et al, 2016). Para la técnica cromatográfica se

necesita un corriente de gas, midiendo constantemente la concentración de hidrógeno a la entrada y a la salida, y la cuantificación de hidrógeno se realiza mediante cromatografía de gases. Por su parte, en el método gravimétrico se lleva a cabo la medición del peso de las muestras durante todo el procedimiento y se requiere ejecutar generalmente a elevadas presiones. Finalmente, el método volumétrico que es el más usado, consiste en medir la diferencia de presión entre un recipiente donde se da la hidruración y otro de las mismas condiciones en ausencia del material metálico.

3.6 Antecedentes

Se compilaron algunos estudios sobre la hidrogenación en diferentes aleaciones base Ti-V- Cr (Aparicio, 2021), cuyos resultados y condiciones de operación se describen en la Tabla 1. Estos compuestos tienen diversas características en cuanto a la relación P-c-T, obteniendo diversos valores de inserción de hidrógeno donde Ti_2CrV fue la que más absorbió y en cambio $TiCrMnV$ resultó siendo el que menos almacenó el gas para formar el hidruro.

Tabla 1.

Estudio de la literatura acerca de la inserción de hidrógeno por aleaciones base Ti-V-Cr.

| Inserción de hidrógeno con atmósfera controlada | | | | | |
|---|---|--------------------------|------------------------|--------|------------------------|
| Autor – Año | Aleación | Condiciones de operación | | | Inserción de hidrógeno |
| | | Temperatura | Presión H ₂ | Tiempo | |
| | | °C | atm | h | |
| Asheesh Kumar – 2012 | Ti ₂ CrV | 100-400 | 20 – 25 | 2 | 3,5 |
| Suganthamalar Selvaraj – 2018 | V ₂₀ Ti ₃₂ Cr ₄₈ – V ₄₀ Ti _{21,5} Cr _{38,5} | 200 | 40 – 50 | 4 | 2,44 – 2,90 |
| M. Balcerzak – 2020 | Ti _{0,5} V _{1,4} Cr _{0,1} | 25 | 20 – 30 | 1 | 2,9 |
| Yigang Yan – 2007 | V ₃₀ Ti ₃₅ Cr ₂₅ Fe ₁₀ | 400 | 30 – 40 | 1 | 2,6 |
| Chaoling Wu – 2010 | V ₆₀ Ti _{22,4} Cr _{5,6} Fe ₁₂ | 400 | 30 – 40 | 1 | 2,12 |
| Jian-Yih Wanga – 2006 | TiCrMnV | 400 | 20 – 30 | 2 | 2,1 |
| Thomas Bibienne – 2015 | Ti ₄₂ V ₂₁ Cr ₃₇ | 400 | 20 – 30 | 1 | 2,7 |

Nota: Adaptado de Aparicio, 2021

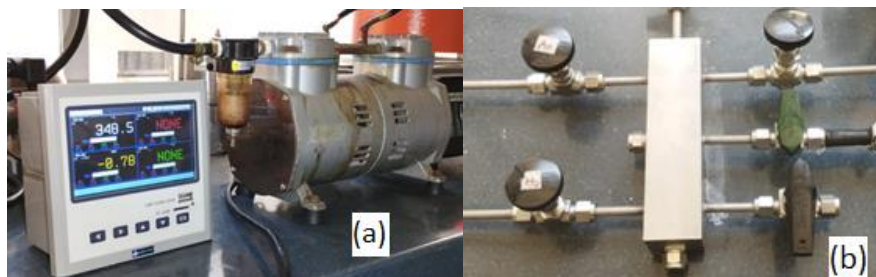
4. Metodología Experimental

4.1 Reactor de hidrógeno

Se utilizó el reactor provisto en el laboratorio GIC (Grupo de Investigaciones en Corrosión) que fue desarrollado en gran parte por el ingeniero Juan Manuel Arenas, basado en un dispositivo tipo Sievert, quien está en proceso de patente del equipo. El cual cuenta con un sistema de vacío externo, que permite que la mayor cantidad de oxígeno sea extraído dejando al hidrógeno ocupando la mayoría del volumen de estudio, unas líneas de presión definidas para argón, otra para hidrógeno y un escape a la atmósfera para evitar algún problema relacionado con la presurización interna. La línea de trabajo se encuentra compuesta por el porta muestras y sus respectivos canales con un barómetro y un dispositivo electrónico que hace posible la lectura de datos provenientes de la termocupla y de presión.

Figura 1

Registro fotográfico del montaje del reactor de hidrógeno.



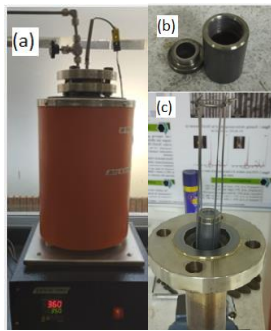
Nota. (a) Bomba de vacío externa y dispositivo electrónico lector de datos de presión y temperatura y (b) Líneas principales de gases, trabajo y escape a la atmósfera.

El equipo cuenta con unas condiciones operacionales de hasta 400°C de temperatura, con una respectiva rampa de calentamiento, 60 bar de presión inicial de hidrógeno y un

volumen de trabajo de 0.158 L. Antes de cada proceso, el ejemplar se llevó a una etapa de calentamiento y preparación, donde se aumentó la temperatura del dispositivo a 350°C durante tres horas y solamente al llegar por debajo de 30°C, se empieza el otro procedimiento de hidrogenación. La muestra metálica en polvo se introduce a un módulo cilíndrico con una micro malla que impide la pérdida de esta por acción del vacío. El cilindro se coloca en el cuerpo del equipo con su respectivo sello, que entra en contacto directo con el horno y con dicho paso se puede empezar a realizar el experimento.

Figura 2

Registro fotográfico del montaje del cuerpo del reactor.



Nota. (a) Cuerpo del reactor dentro del horno, (b) El porta muestra siendo introducido en el cuerpo y (c) el módulo cilíndrico donde se mantiene la muestra.

4.2 Criterio de aceptación

Para determinar las mejores condiciones de operación con las que se alcance un hidruro metálico con alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, se tendrá un discernimiento basado en la diferencia de presión obtenida y la masa teórica que va ingresando al material metálico, después de realizar el proceso con el reactor. Concluyendo que aquella circunstancia que aporte más inserción del gas será la seleccionada y se pasará a experimentar con la siguiente etapa.

4.2.1 Criterio visual

Lo primero es establecer las dos principales curvas de presión con respecto al tiempo, que se obtienen bajo las mismas condiciones, con una de ellas sin el material metálico denominada la “prueba en blanco”. Conociendo que el gas tratará de ocupar el volumen de prueba manteniendo relativamente igual la presión, si dicho fluido efectivamente ingresa a la muestra se logrará tener una diferencia entre las dos pruebas. Por lo que para conocer la cantidad de masa de hidrógeno que ingresa se debe delimitar el rango de estudio de la curva para saber el primer y último valor en el que se da el cambio de la presión con respecto al comportamiento de la muestra en blanco.

4.2.2 Criterio dado por la masa teórica de hidrógeno

Se utilizará la ecuación de estado de Peng-Robinson (Ecuación 1) que se despejará para tenerla en función del volumen, siendo la característica por aproximar a cada instante y calculando su derivada para resolver la ecuación con el método numérico de Newton–Raphson para la solución de ecuaciones no lineales.

$$\text{Ecuación 1. } P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

$$\text{dónde: } a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad ; \quad b = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right)^2$$

$$P = \text{presión [Pa]}; R = \text{constante de los gases ideales } \left[\frac{\text{Pa} * \text{m}^3}{\text{mol} * \text{K}} \right];$$

$$T = \text{temperatura [K]};$$

$$V_m = \text{volumen molar [m}^3\text{]}; T_c = \text{temperatura crítica [K]};$$

$$P_c = \text{presión crítica crítica [bar]}; \omega = \text{factor acéntrico}$$

Tabla 2.

Datos de interés del hidrógeno (chemist, s.f.).

| Hidrógeno diatómico | | |
|---------------------|-----------------|------------------|
| Temperatura Crítica | Presión crítica | Factor acéntrico |
| K | bar | -- |
| 33.18 | 13.13 | -0.215 |

Se muestra a continuación la ecuación (*) en función del volumen y su derivada

(**), así:

$$* F_{(v)} = V^3P + V^2(Pb - RT) - V(3Pb^2 + 2bRT - a) + Pb^3 - ab + RTb^2$$

$$** F'_{(v)} = 3V^2P + 2V(Pb - RT) - 3Pb^2 + 2bRT - a$$

Usando el método Newton-Raphson de convergencia lineal, con un error de aproximación menor al uno por ciento, una tolerancia no mayor al cinco por ciento del valor inicial dado por la ecuación de los gases ideales ($PV = nRT$) y en un rango de 2000 segundos desde el primer cambio de presión, se determina el volumen de hidrógeno que va ingresando a la muestra, y a su vez con los cálculos necesarios, la masa teórica del mismo.

4.3 Síntesis del material metálico

Se dispone de Titanio, Cromo y Vanadio de la marca Aldrich, todos ellos en estado sólido, pulverizados y de alta pureza.

Tabla 3.

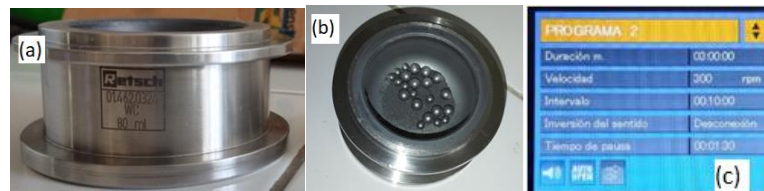
Tamaño de muestra de los elementos usados para este proyecto.

| Elementos | Granulometría | |
|-----------|--------------------------|-----------------------------------|
| | Pasante de malla mesh | Pasante de malla μm |
| Titanio | 100 | 149 |
| Vanadio | 325 | 44 |
| Cromo | 100 | 149 |

Ese compuesto se obtendrá mediante el uso de un molino planetario Retsch PM100, que se encuentra en el grupo de investigaciones de corrosión (GIC) dirigido por el codirector de este trabajo. Para el cual se deben tener ciertas consideraciones. Independientemente del compuesto, siempre se procura mantener una relación de 10:1 entre las masas de las bolas y la muestra, no se debe usar más del 30% del volumen total del vaso. Por otro lado, lo recomendable es trabajar en un rango de velocidad de máximo 300 rpm, con ciclos de descanso por un intervalo determinado cada 10 minutos, por lo que se decide emplear un tiempo de pausa de 1,5 y de activación de 5 minutos para lo que se utilizará un recipiente de carburo de tungsteno y esferas de acero inoxidable.

Figura 3

Registro fotográfico del recipiente y esferas para la molienda mecánica.



Nota. (a) Recipiente de WC, con capacidad de 80ml, (b) Esferas de acero inoxidable y (c) configuración, tiempos de pausa.

Inicialmente se usó el Titanio, el Vanadio y el Cromo en una relación estequiométrica igual, y para todas las pruebas se implementó la misma magnitud de masa de estudio, que es de aproximadamente 1 gramo. El proceso de inserción del gas para cada uno se hace bajo los mismos criterios operacionales, que son 9 bar manométricos de presión de hidrógeno, una rampa de calentamiento de 90 minutos hasta 250°C y otra hora y media de sostenimiento a dicha temperatura.

4.3.1 Tiempos de molienda

Se estudió lo que ocurre con las diferentes fases y con el tamaño de grano de los

elementos del compuesto a medida que el tiempo de molienda aumenta, por lo que se implementaron 5 intervalos distintos, múltiplos de 3, con sus respectivos momentos de pausa evitando inconvenientes con el molino.

4.3.2 Estequiometria

Se determinará la inserción de hidrógeno cuando se disminuye la cantidad del elemento que presente menos cambios en el paso anterior y manteniendo igual la relación entre los otros dos elementos, debido a la importancia de cada una de las fases involucradas, por lo que se harán pruebas con dicho elemento reducido a la mitad y otra sin este.

4.4 Hidruro metálico

Luego de preparar el material metálico se coloca dentro del reactor de hidrógeno. Se pesa la muestra antes de introducirla en el cilindro, y a su vez se coloca en el cuerpo del dispositivo, sellándolo muy bien con el fin de disminuir errores. Se aprietan los tornillos y las bridas necesarias a lo largo de las líneas del sistema con el fin de no tener ningún tipo de fuga. Se activa la bomba de vacío, durante un tiempo determinado y, por último, se enciende el horno para realizar un precalentamiento hasta 350°C por un intervalo de 3 horas, teniendo presente la rampa necesaria.

Pasado ese tiempo, se alimenta el sistema de argón evitando que la muestra, altamente activa a esa temperatura, se oxide o ingresen otros elementos no deseados. Al otro día, o en el momento que se enfríe, se expulsa el argón y se vuelve al estado de vacío. Por último, se introduce hidrógeno al equipo con las condiciones necesarias, se deja allí también por 3 horas y cuando sea posible se retira la muestra, se mide su masa, se sella en un contenedor que se pasa a un desecador. Hasta este punto las pruebas se han realizado bajo las mismas condiciones con el fin de determinar el material metálico que mejor se adapte a dicho proceso y conocer si, haciendo algunas variaciones, hay algún cambio que mejore esta capacidad de

almacenamiento.

4.4.1 Presión

El reactor de hidrógeno, en un principio tenía la capacidad de llegar hasta un flujo inicial de gas de 9 bar manométricos, por lo que este valor fue utilizado inicialmente. En el transcurso del proyecto se pudo anexar un aditamento a la máquina que permite alcanzar 60 bar. Solo la presión con la que el fluido ingresa al dispositivo es determinada por el usuario. Por lo que partiendo de la base de que esta magnitud física también puede ayudar a optimizar el proceso de inserción del hidrógeno en el material de estudio, se seleccionaron 2 magnitudes diferentes a la preliminar.

Tabla 4.

Presiones utilizadas en el proceso de inserción de hidrógeno.

| Presiones manométricas iniciales [bar] | | |
|--|---------|---------|
| Inicial | Segunda | Tercera |
| 9 | 15 | 30 |

4.4.2 Temperatura

Se determinarán los cambios en la inserción de hidrógeno cuando se aumenta la temperatura de sostenimiento, aunque se debe mantener el tiempo de la rampa de calentamiento. Para ello, se hicieron 2 pruebas con diferentes valores de temperatura, teniendo en cuenta de no llegar a la temperatura máxima para evitar cualquier percance con el equipo.

Tabla 5.

Temperaturas utilizadas en el proceso de inserción de hidrógeno.

| Temperaturas [°C] | | |
|-------------------|---------|---------|
| Inicial | Segunda | Tercera |
| 250 | 300 | 350 |

4.5 Nomenclatura de las muestras

Para efectos prácticos la nomenclatura de las muestras se hará de manera tal que figure las cuatro condiciones, anteriormente descritas, a las cuales se ejecutaron los experimentos, así:

$$T_x V_y C_z - t . P . T$$

El guion separa los valores relacionados directamente con el material metálico de aquellos referentes a la hidrogenación, y se aportarán los valores acordes con lo que se esté analizando. Ahora bien, T , V , C , representan las iniciales de cada uno de los metales utilizados, por su parte x , y , z simbolizan la relación estequiométrica de dicha muestra y si este valor es igual a 1 se decide omitir este número. Por otra parte, t corresponde al tiempo de molienda en horas, P a la presión inicial de hidrógeno en bares y T a la temperatura empleada para llevar a cabo la inserción de hidrógeno en grados Celsius.

4.6 Caracterización del material obtenido

4.6.1 Cantidad de hidrógeno

El volumen teórico de inserción de hidrógeno, en un rango específico del cambio de presión con respecto a la prueba en blanco, durante el proceso de cada una de las muestras, se determinó mediante el método de aproximación lineal Newton-Raphson. Con el valor de volumen de trabajo, se hace el cómputo para saber las moles del gas diatómico y así con el peso molecular obtener la masa del gas.

4.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización se realizó en el parque tecnológico de Guatiguará, por parte del laboratorio de Rayos X.

4.6.2.1 Diffrac.eva. Para conocer las fases existentes dentro de las muestras se utiliza la aplicación DIFRAC.EVA. Los parámetros de indagación nos permiten llegar de manera más efectiva al análisis del ensayo, el primero de estos es, con la acción “Chemical Filter”, filtrar para que los resultados sean basados en los elementos principales de este compuesto, además del hidrógeno o el oxígeno que pueden estar presentes y “Database Filter” el cual permite reducir la búsqueda a solo materiales inorgánicos. Ahora, para decidir entre los compuestos que podrían compararse con los picos de conteo de la muestra se debe tener en cuenta el estado del elemento que aparece en la base de datos, puesto que alguno de ellos pudo haberse borrado, no se ha terminado su estudio o no se tiene el código “ICSD” el cual permite encontrar toda la información referente a la estructura de la fase a analizar. Si algún máximo no satisface las medidas anteriores, se analizan las fases que mejor se adapten al mismo.

4.6.2.2 Diffrac.topas. Con el ICSD se encuentra un archivo de texto por cada fase, que al anexarlo a este software TOPAS, se puede conocer información importante sobre su estructura cristalina, grupo espacial entre otros datos. Para esto se usa una plantilla de los ítems de “emission” e “instruments”, los demás ítems se llenan de acuerdo con los elementos y con el margen de error de “background” que se desee.

4.6.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización, por su parte se realizó en el laboratorio de nanotecnología en la universidad pontificia Bolivariana usando 1000X, 5000X y 10000X aumentos, con el fin de estimar el tamaño de los granos de los elementos con ayuda del software ImageJ.

Tabla 6.*Parámetros de microscopía electrónica de barrido.*

| SEM | | |
|---------|-----------------|------------------------|
| Voltaje | Campo de visión | Detector |
| 30kV | 208μm | Electrones secundarios |

5. Resultados y discusiones

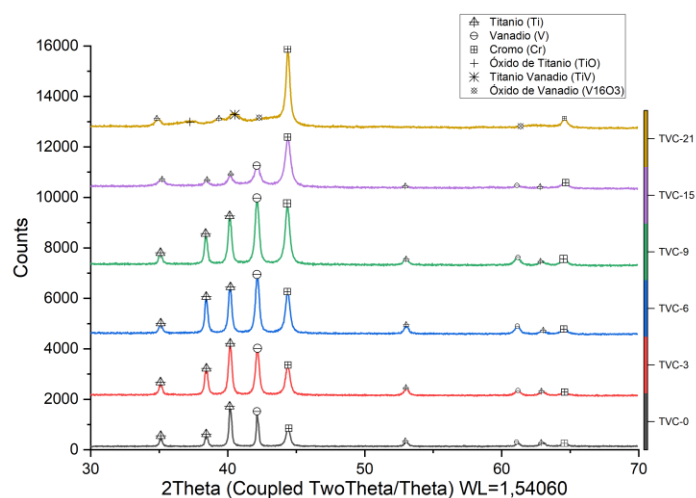
5.1 Tiempo de molienda

5.1.1 Material metálico

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos de cada una de las muestras por la técnica de caracterización de DRX.

Figura 4

Difracción de rayos X (DRX) para las muestras desde TVC-0 hasta TVC-21.



Se puede interpretar que, a pesar de la diferencia de intensidad de los picos, las fases permanecen en mayor o menor medida en las 5 muestras. Al alcanzar las 21 horas el compuesto tiende a ser más reactivo al medio ambiente dando como consecuencia nuevos

óxidos a pesar de mantener la muestra sellada en un desecador. En la Tabla 7, se especifican cada una de las fases obtenidas con su sistema cristalino y grupo espacial.

Tabla 7.

Fases resultantes del análisis DRX, sistema cristalino y grupo espacial.

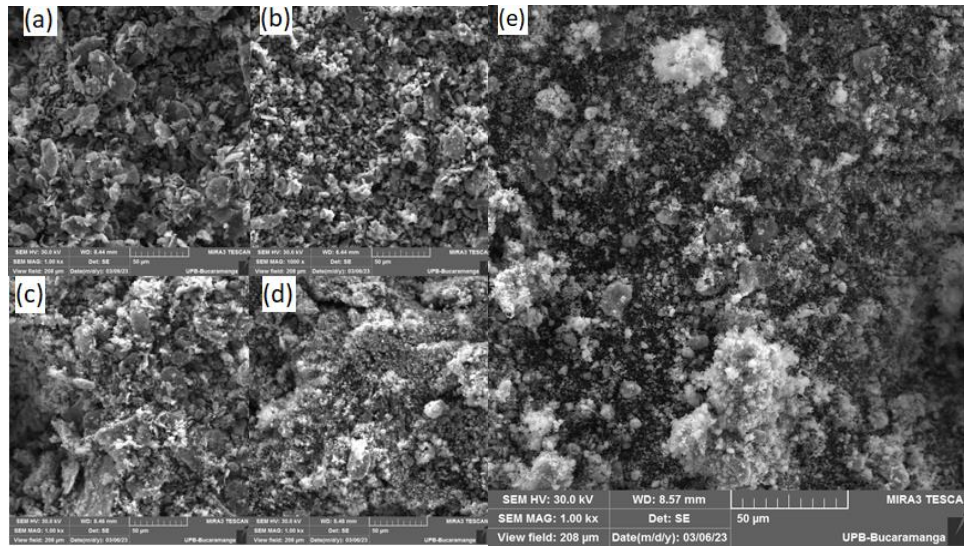
| Fase | Fórmula | Sistema cristalino | Grupo espacial | Parámetros de red (Å) | | |
|-------------------------|-------------|--------------------|----------------|-----------------------|----------|----------|
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| <i>Titanio</i> | <i>Ti</i> | Hexagonal | P63/mmc | 2,9502 | 2,9502 | 4,6813 |
| <i>Vanadio</i> | <i>V</i> | Cúbica | Im-3m | 3,0287 | 3,0287 | 3,0287 |
| <i>Cromo</i> | <i>Cr</i> | Tetragonal | I4/mmm | 2,8869 | 2,8869 | 2,8793 |
| <i>Óxido de Titanio</i> | <i>TiO</i> | Hexagonal | P-62m | 4,8151 | 4,8151 | 2,9915 |
| <i>Titanio Vanadio</i> | <i>TiV</i> | Cúbica | Im-3m | 2,9557 | 2,9557 | 2,9557 |
| <i>Óxido de Vanadio</i> | $V_{16}O_3$ | Tetragonal | I4/mmm | 12,0954 | 12,0954 | 6,4652 |

El tiempo de molienda, o la velocidad, empleado no fue suficiente para formar una aleación ternaria entre los tres principales elementos, solo se formó una fase binaria, para lo cual fue necesario emplear hasta 21 horas, entre el Titanio y el Vanadio (*TiV*) con estructura cristalina cúbica, con lo que en su mayoría no se obtiene la estructura BCC que teóricamente es la mejor para obtener mayor almacenamiento de hidrógeno para tipo de material metálico (Wang et al, 2007). Aunque, con el fin de obtener dicha aleación usando molienda mecánica se debe pasar por un proceso previo como una fusión de arco eléctrico como se hizo en (Hong y Myoung, 2013) y en (Pacheco y Correa, 2019).

Ahora bien, en la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de caracterización del material metálico por SEM.

Figura 5

Microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras desde 6 hasta 21 a 1kX.



Nota. (a) TVC-3, (b) TVC-6, (c) TVC-9, (d) TVC-15 y (e) TVC-21

Se determinaron 3 diferentes tamaños promedio de grano que se denominarán pequeños, menores de 5 µm, medianos, no mayor a 15 µm, y grandes, superior a dichos tamaños, como se resumen en la Tabla 8, aunque como se puede observar en las micrografías se dan varias aglomeraciones de partículas.

Tabla 8.

Tamaños promedio de grano de las muestras tras su caracterización por medio de la técnica SEM.

| Tamaños promedio de grano de las muestras tras la molienda mecánica | | | |
|---|----------|-----------|-----------|
| Nombre | Pequeños | Medianos | Grandes |
| | µm | µm | µm |
| <i>TVC-3</i> | ~2,8038 | ~ 11,0200 | ~ 42,2398 |
| <i>TVC-6</i> | ~ 2,1866 | ~ 10,5295 | ~ 32,8415 |
| <i>TVC-9</i> | ~ 2,0528 | ~ 9,2621 | ~ 26,2803 |
| <i>TVC-15</i> | ~ 1,7735 | ~ 7,3444 | ~ 23,4704 |
| <i>TVC-21</i> | ~ 1,4682 | ~ 6,4864 | ~ 22,0713 |

Como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de molienda el tamaño de grano disminuye, aunque menores a los de otros trabajos donde se forman partículas de 500 µm (Hong y Myoung, 2013) o 50 - 250 µm (Kumar et al, 2012). Esta diferencia puede darse

principalmente porque para aquellos estudios se tiene la aleación ternaria base Ti-V-Cr, y para este caso se tiene en su mayoría solo los metales en polvo.

5.1.2 Inserción de hidrógeno

En la Tabla 9 está representada la masa medida en una balanza analítica en el laboratorio antes y después de la inserción de hidrógeno.

Tabla 9.

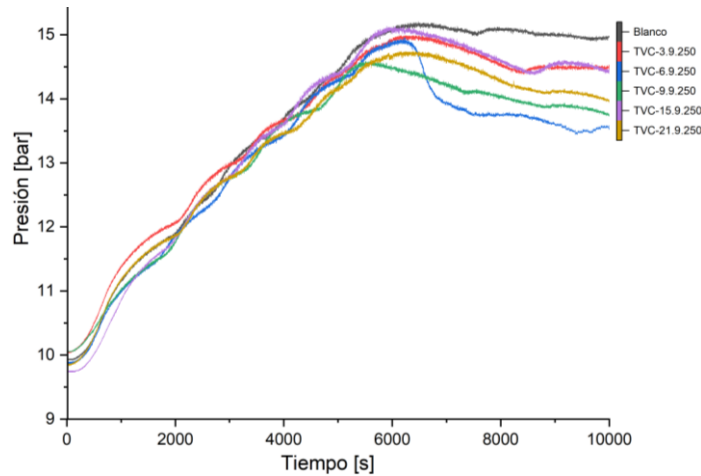
Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación.

| Nombre $T_xV_yC_z - t.P.T$ | Tiempos de molienda | | Cambio de masa % |
|-------------------------------|---------------------|------------|---------------------|
| | Inicial g | Final g | |
| <i>TVC-3.9.250</i> | 0,9988 | 1,0059 | 0,7108% |
| <i>TVC-6.9.250</i> | 0,9960 | 1,0283 | 3,2430% |
| <i>TVC-9.9.250</i> | 1,0041 | 1,0297 | 2,5495% |
| <i>TVC-15.9.250</i> | 0,9975 | 1,0081 | 1,0627% |
| <i>TVC-21.9.250</i> | 1,0012 | 1,0259 | 2,4670% |

Para los 5 casos la masa se incrementa, aunque con el material TVC-6.9.250 se tiene la mayor diferencia, seguido de la muestra con 9 horas de molienda y la de 21 horas, mientras que las de 15 y 3 horas mostraron un menor cambio de masa. En la Figura 6 se muestran las curvas de presión obtenidas al realizar las pruebas con cada una de las muestras descritas anteriormente.

Figura 6

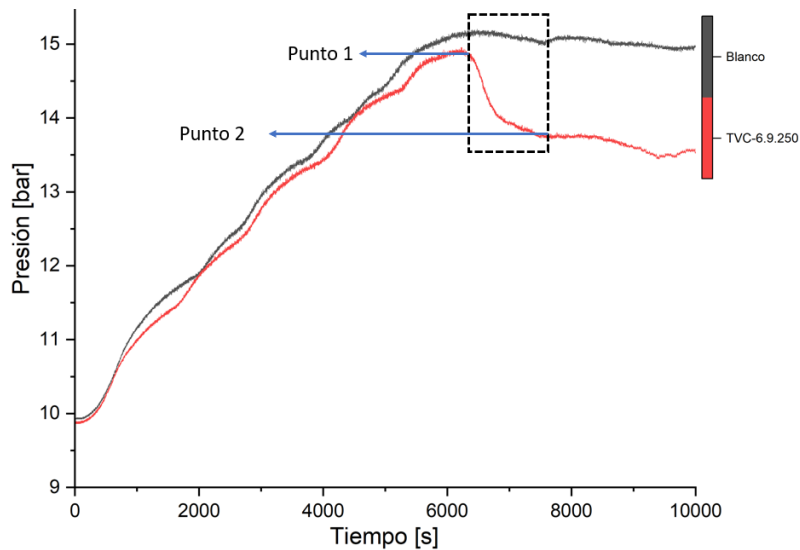
Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco.



Se puede observar que la curva que tuvo una mayor caída de presión es la muestra con 6 horas de molienda. En la Figura 7 se muestra gráficamente el rango del cambio para la muestra TVC-6.9.250 aparte de los puntos inicial y final. Para las otras muestras y las de más adelante cuando sea necesario, se muestran dichos rangos numéricamente en los apéndices de este proyecto.

Figura 7

Rango de estudio del cambio de presión de la muestra de 6 horas con respecto al blanco.



Con este intervalo definido y los valores de cada punto, se realiza la aproximación del volumen de inserción de hidrógeno, como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10.

Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos.

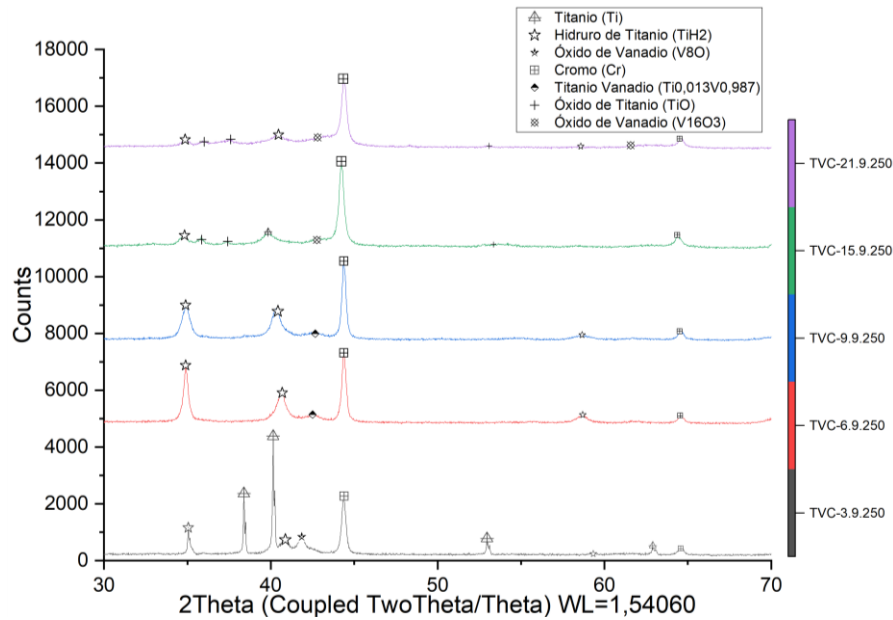
| Nombre | Masa de muestra con hidrógeno después de la inserción del gas | | | | Cambio de masa |
|-------------------------|---|--------|-------------|--------|----------------|
| | Punto inicial | | Punto final | | |
| | Volumen | Masa | Volumen | Masa | |
| $T_x V_y C_z - t. P. T$ | m^3/mol | g | m^3/mol | g | % |
| <i>TVC-3.9.250</i> | 0,0029 | 0,1243 | 0,0030 | 0,1240 | 0,2621% |
| <i>TVC-6.9.250</i> | 0,0029 | 0,1169 | 0,0032 | 0,1158 | 0,9272% |
| <i>TVC-9.9.250</i> | 0,0029 | 0,1203 | 0,0031 | 0,1196 | 0,5516% |
| <i>TVC-15.9.250</i> | 0,0030 | 0,1220 | 0,0030 | 0,1217 | 0,2921% |
| <i>TVC-21.9.250</i> | 0,0030 | 0,1202 | 0,0031 | 0,1196 | 0,4729% |

Hay una diferencia entre los valores de hidrógeno insertado de acuerdo con las Tablas 9 y 10, presentándose en mayor cantidad en la Tabla 9, ese cambio se presenta probablemente en su mayoría por la reacción de la muestra con la atmósfera formando óxidos. Porcentajes de 3,50% (Kumar et al, 2012)., 2,90% (Balcerzak et al, 2020) y 2,70% (Bibienne et al, 2015) son algunas de las magnitudes en peso de inserción de hidrógeno en esos trabajos por lo que se puede afirmar que la inserción del gas bajo las condiciones experimentales fue baja con relación a los valores dados en la Tabla 1.

Ahora, En la Figura 8 se presentan los resultados de DRX de dichos hidruros.

Figura 8

DRX de las muestras después de la hidrogenación.



Para TVC-3.9.250 se constituyen nuevas fases como el hidruro de Titanio y óxido de Vanadio. Con el segundo y tercer intervalo de molienda mecánica, se crea una fase binaria con fórmula química de $Ti_{0,013}V_{0,987}$. Aunque el cromo se mantiene sin reaccionar, para los dos últimos se forma un nuevo óxido de Titanio y otro de vanadio ($V_{16}O_3$). No obstante, aunque se formó un compuesto entre el Titanio y el Vanadio, no se obtuvo ningún hidruro referente a esa fase. La fase del hidruro de Titanio y las distintas fases que reaccionan con oxígeno se encuentran presentes en todas las muestras por lo que se puede afirmar que la diferencia de masa entre la inserción de hidrógeno teóricamente y la medida en la balanza se da por la presencia de estos óxidos.

En la Tabla 11, se especifican cada una de las fases obtenidas con su sistema cristalino y grupo espacial.

Tabla 11.

Fases resultantes del análisis DRX, sistema cristalino y grupo espacial.

| Fase | Fórmula | Sistema cristalino | Grupo espacial | Parámetros de red (Å) | | |
|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------|-----------------------|---------|--------|
| | | | | a | b | c |
| Titanio | Ti | Hexagonal | P63/mmc | 2,9502 | 2,9502 | 4,6813 |
| Hidruro de Titanio | TiH_2 | Cúbica | Fm-3m | 4,4005 | 4,4005 | 4,4005 |
| Cromo | Cr | Tetragonal | I4/mmm | 2,8869 | 2,8869 | 2,8793 |
| Óxido de Titanio | TiO | Hexagonal | P-62m | 4,8151 | 4,8151 | 2,9915 |
| Óxido de Vanadio | V_8O | Tetragonal | P42/mnm | 8,8364 | 8,8364 | 2,9815 |
| Óxido de Vanadio | $V_{16}O_3$ | Tetragonal | I4/mmm | 12,0954 | 12,0954 | 6,4652 |
| Titanio Vanadio | $Ti_{0,013}V_{0,987}$ | Cúbica | Im-3m | 3,0054 | 3,0054 | 3,0054 |

Inicialmente se tiene el Titanio con sistema cristalino hexagonal, grupo espacial P63/mmc con parámetros de red $a = b = 2,9502\text{Å}$ y $c = 4,6813\text{Å}$, que forma un hidruro TiH_2 con estructura cristalina cúbica, grupo espacial Fm-3m y un parámetro de red $a = 4,4005\text{Å}$.

Por todo lo anteriormente descrito se determina que el tiempo de molienda mecánica con el que se logran mejores resultados de inserción de hidrógeno son 6 horas.

5.2 Estequiometría

5.2.1 Material metálico

Analizando los difractogramas obtenidos por DRX, el cromo es el único elemento con el que no se obtienen nuevas fases con hidrógeno por lo que se decide disminuir la cantidad de este metal como se planteó en la metodología, pruebas con el Cromo reducido a la mitad y otra sin dicho metal, y esas relaciones se proporcionan en la Tabla 12. Estos experimentos se realizaron a las mismas condiciones de presión inicial de hidrógeno, 9 bar, y temperatura, 250°C.

Tabla 12.

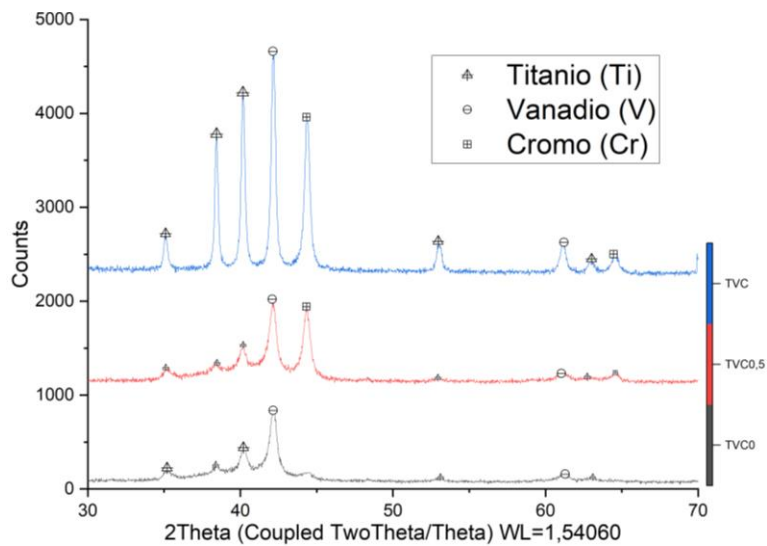
Relaciones estequiométricas con disminución de Cromo.

| Relaciones estequiométricas | | |
|-----------------------------|-------------------|---------------|
| Inicial | Segunda | Tercera |
| $Ti_1V_1Cr_1$ | $Ti_1V_1Cr_{0,5}$ | $Ti_1V_1Cr_0$ |

En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos de cada una de las muestras por la técnica de caracterización de DRX.

Figura 9

Difracción de rayos X (DRX) para las muestras desde TVC₀ hasta TVC.



Se logra distinguir claramente cada una de las fases a pesar de la disminución de la cantidad del Cromo y manteniendo los picos de intensidad concernientes a cada elemento en la misma posición con respecto al eje x de la variable 2 Theta.

5.1.2 Inserción de hidrógeno

En la Tabla 13 está representada la masa medida en una balanza analítica en el laboratorio antes y después de la inserción de hidrógeno.

Tabla 13.

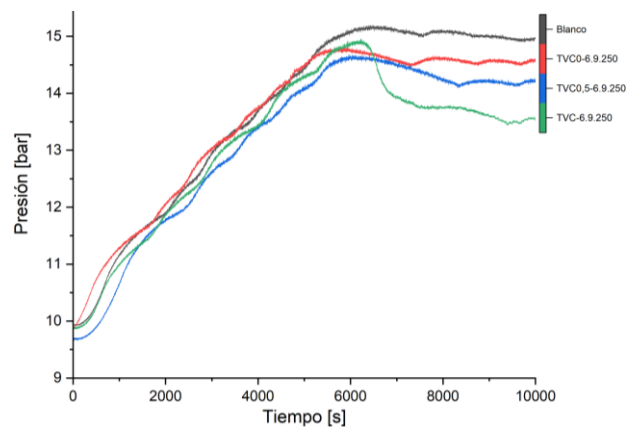
Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación.

| Nombre | Tiempos de molienda | | Cambio de masa |
|------------------------------------|---------------------|--------|----------------|
| | Inicial | Final | |
| $T_xV_yC_z - t.P.T$ | g | g | % |
| TVC₀ – 6.9.250 | 0,9973 | 1,0215 | 2,4266% |
| TVC_{0,5} – 6.9.250 | 0,9981 | 1,0093 | 1,1221% |
| TVC₁ – 6.9.250 | 0,9960 | 1,0283 | 3,2430% |

Para los 3 casos la masa se aumenta, aunque con el material TVC-6.9.250 se tiene la mayor diferencia, seguido de la muestra sin presencia de Cromo, en cambio, la muestra con el elemento disminuido a la mitad muestra un menor cambio de masa. En la Figura 10 se observan las curvas de presión obtenidas al realizar las pruebas con cada una de las muestras descritas anteriormente.

Figura 10

Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco.



Se puede apreciar que la muestra con una relación estequiométrica equimolar tuvo nuevamente una mayor caída de presión que las otras dos curvas de los otros materiales metálicos. En la Tabla 14 está representada la aproximación del volumen de inserción de hidrógeno por las distintas muestras.

Tabla 14.

Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos.

| Masa de muestra con hidrógeno después de la inserción del gas | | | | | |
|---|---------------|--------|-------------|--------|------------------------|
| Nombre $T_xV_yC_z - t.P.T$ | Punto inicial | | Punto final | | Cambio de masa % |
| | Volumen | Masa | Volumen | Masa | |
| | m^3/mol | g | m^3/mol | g | |
| $TVC_0 - 6.9.250$ | 0,0029 | 0,1244 | 0,0030 | 0,1238 | 0,4631% |
| $TVC_{0,5} - 6.9.250$ | 0,0030 | 0,1210 | 0,0030 | 0,1207 | 0,2804% |
| $TVC_1 - 6.9.250$ | 0,0029 | 0,1169 | 0,0032 | 0,1158 | 0,9272% |

La muestra con relación estequiométrica equimolar muestra mayor capacidad de inserción de hidrógeno que las otras 2, lo que evidencia la importancia del Cromo en los materiales metálicos de este tipo. Esto es comparable con el trabajo realizado por Balcerzak y sus colaboradores donde realizan un experimento bajo condiciones constantes de temperatura y presión, pero cambiando la relación estequiométrica de las muestras como se dispone en esta ecuación $Ti_{0,5}V_{1,5-x}Cr_x$ (Balcerzak et al, 2020). Cuando $x = 0$, se da la menor inserción de hidrógeno, en cambio para las otras 3, aunque las cantidades de inserción del fluido son similares, cuando se tiene la mayor cantidad de Vanadio se absorbe 0,27% en peso y cuando $x = 0,3$, siendo la muestra con mayor cantidad de Cromo, se absorbe 0,24%.

Por todo lo anteriormente descrito se determina que con una estequiometría igual a uno se logran mejores resultados de inserción de hidrógeno.

5.3 Presión

Debido a los resultados anteriores de la síntesis del material metálico, se plantea ahora usar materiales con una relación estequiométrica igual de los elementos a 6 horas de molienda mecánica y se decide variar la presión inicial de hidrógeno, manteniendo constante la temperatura, como se planteó en la metodología. En la Tabla 15 está representada la masa medida en una balanza analítica en el laboratorio antes y después de la inserción de hidrógeno.

Tabla 15.

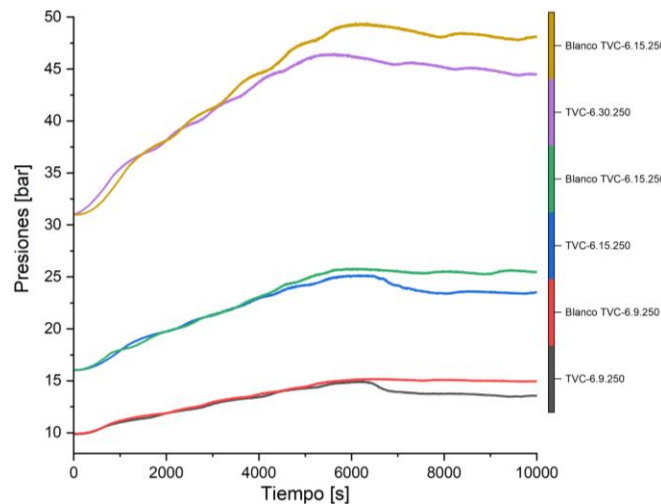
Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación.

| Tiempos de molienda y masas de muestra | | | |
|--|---------|--------|----------------|
| Nombre | Inicial | Final | Cambio de masa |
| $T_xV_yC_z - t.P.T$ | g | g | % |
| <i>TVC-6.9.250</i> | 0,9960 | 1,0283 | 3,2430% |
| <i>TVC-6.15.250</i> | 0,9908 | 1,0304 | 3,9968% |
| <i>TVC-6.30.250</i> | 0,9972 | 1,0316 | 3,4497% |

Para los 3 casos la masa incrementa, aunque con el material TVC-6.15.250 se tiene la mayor diferencia, seguido de la muestra a 30 bar, en cambio, la muestra a 9 bar de presión de hidrógeno demuestra menor cambio de masa. En la Figura 11 se exponen las curvas de presión obtenidas al realizar las pruebas con cada una de las muestras descritas anteriormente.

Figura 11

Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco.



Se puede apreciar que la muestra bajo una presión de 15 bar tuvo una mayor caída de presión que las otras dos curvas de los otros materiales metálicos. En la Tabla 16 está representada la aproximación del volumen de inserción de hidrógeno por las distintas muestras.

Tabla 16.

Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos.

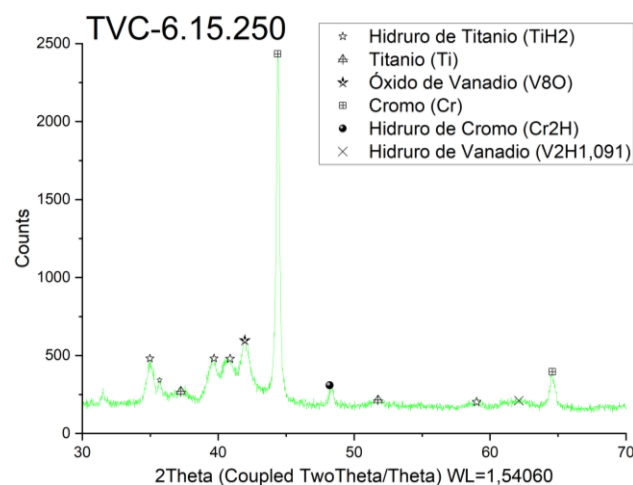
| Masa de muestra con hidrógeno después de la inserción del gas | | | | | |
|---|---------------|--------|-------------|--------|----------------|
| Nombre | Punto inicial | | Punto final | | Cambio de masa |
| | Volumen | Masa | Volumen | Masa | |
| $T_xV_yC_z - t.P.T$ | m^3/mol | g | m^3/mol | g | % |
| <i>TVC-6.9.250</i> | 0,0029 | 0,1169 | 0,0032 | 0,1158 | 0,9272% |
| <i>TVC-6.15.250</i> | 0,0017 | 0,2025 | 0,0018 | 0,1994 | 1,5638% |
| <i>TVC-6.30.250</i> | 0,0010 | 0,3764 | 0,0010 | 0,3715 | 1,2935% |

La muestra bajo 15 bar de presión inicial de hidrógeno muestra mayor capacidad de inserción de hidrógeno que las otras 2; sin embargo, esta muestra y la de 30 bar muestran valores mayores de inserción, comparados con los encontrados en tiempos de molienda y estequiometría, lo que determina que la presión resulta ser un factor más importante al momento de realizar estos experimentos. En el trabajo de Suganthamalar Selvaraj (Selvaraj et al, 2018), Yigang Yan (Yan et al, 2007) y sus colaboradores, donde realizaron un experimento similar, manteniendo la temperatura constante, se demostró que a medida que la presión aumenta la inserción de hidrógeno se hace mayor. A pesar de tener una relación directa entre estas dos variables, al ejecutar la prueba a 21 bar la cantidad de inserción de hidrógeno es menor que a 15 bar, debido probablemente a efectos de la difusión atómica sobre la masa y la superficie efectiva de las muestras.

En la Figura 12 se muestra el resultado obtenido de la muestra por la técnica de caracterización de DRX.

Figura 12

DRX de la muestra después de la hidrogenación.



Se encuentran nuevamente las fases iniciales de Titanio y Cromo; aunque esta vez, cada uno de los elementos principales logra crear una nueva fase con el hidrógeno. Se localiza

una hidruro de cada uno de estos, TiH_2 , Cr_2H y $V_2H_{1,091}$, y otra fase correspondiente al óxido de Vanadio que en anteriores difractogramas estuvo presente, pero esta vez siendo uno de los picos de intensidad más representativos de la muestra.

En la Tabla 17, se especifican cada una de las fases obtenidas con su sistema cristalino y grupo espacial.

Tabla 17.

Fases resultantes del análisis DRX, sistema cristalino y grupo espacial.

| Fase | Fórmula | Sistema cristalino | Grupo espacial | Parámetros de red (Å) | | |
|---------------------------|----------------|--------------------|----------------|-----------------------|--------|--------|
| | | | | a | b | c |
| Titanio | Ti | Hexagonal | P63/mmc | 2,9502 | 2,9502 | 4,6813 |
| Hidruro de Titanio | TiH_2 | Cúbica | Fm-3m | 4,4005 | 4,4005 | 4,4005 |
| Cromo | Cr | Tetragonal | I4/mmm | 2,8869 | 2,8869 | 2,8793 |
| Hidruro de Cromo | Cr_2H | Cúbica | Fm-3m | 3,9411 | 3,9411 | 3,9411 |
| Óxido de Vanadio | V_8O | Tetragonal | P42/mnm | 8,8364 | 8,8364 | 2,9815 |
| Hidruro de Vanadio | $V_2H_{1,091}$ | Tetragonal | I41/amd | 5,9484 | 5,9484 | 7,0369 |

Inicialmente se tiene el Titanio con sistema cristalino hexagonal, grupo espacial P63/mmc con parámetros de red $a = b = 2,9502\text{Å}$ y $c = 4,6813\text{Å}$, que forma un hidruro TiH_2 con estructura cristalina cúbica, grupo espacial Fm-3m y un parámetro de red $a = 4,4005\text{Å}$. Por otro lado, el Vanadio con estructura cristalina cúbica, grupo espacial Im-3m y un parámetro de red $a = 3,0287\text{Å}$ forma un hidruro $V_2H_{1,091}$, con estructura cristalina tetragonal, grupo espacial I41/amd con parámetros de red $a = b = 5,9484\text{Å}$ y $c = 7,0369\text{Å}$. Por último, el Cromo con estructura cristalina tetragonal, grupo espacial I4/mmm con parámetros de red $a = b = 2,8869\text{Å}$ y $c = 2,8793\text{Å}$, forma un hidruro Cr_2H con estructura cristalina cúbica, grupo espacial Fm-3m y un parámetro de red $a = 3,9411\text{Å}$.

Por lo anteriormente descrito se determina que la presión con la que se logran mejores resultados de inserción de hidrógeno es 15 bares iniciales del gas.

5.4 Temperatura

Debido a los resultados anteriores de la síntesis del material metálico, se plantea ahora usar materiales con una relación estequiométrica igual de los elementos a 6 horas de molienda mecánica y se decide variar la temperatura, manteniendo constante la presión, como se planteó en la metodología. En la Tabla 18 está representada la masa medida en una balanza analítica en el laboratorio antes y después de la inserción de hidrógeno.

Tabla 18.

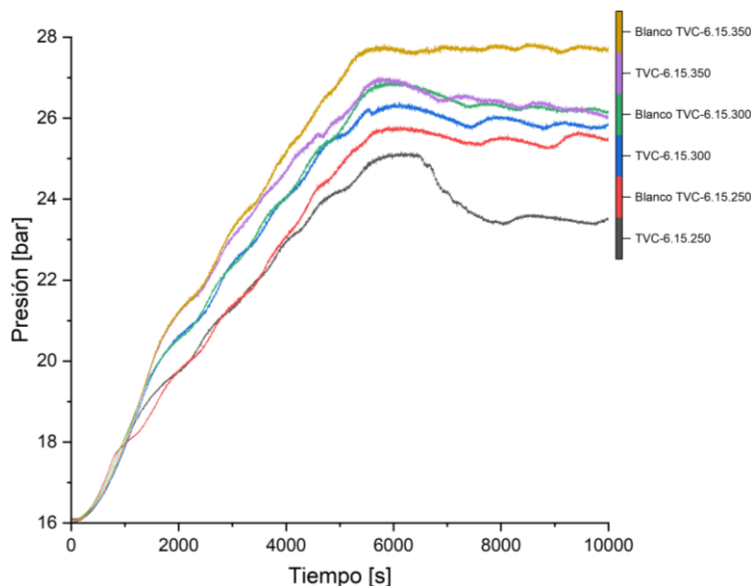
Masa de las muestras antes y después de la hidrogenación.

| Tiempos de molienda y masas de muestra | | | |
|--|---------|--------|----------------|
| Nombre | Inicial | Final | Cambio de masa |
| $T_x V_y C_z - t.P.T$ | g | g | % |
| <i>TVC-6.15.250</i> | 0,9908 | 1,0304 | 3,9968% |
| <i>TVC-6.15.300</i> | 0,9987 | 1,0342 | 3,5546% |
| <i>TVC-6.15.350</i> | 0,9975 | 1,0302 | 3,2782% |

Para los 3 casos la masa incrementa, aunque nuevamente con el material TVC-6.15.250 se tiene la mayor diferencia, seguido de la muestra a 300°C, en cambio, la muestra a 350°C de temperatura demuestra menor cambio de masa. En la Figura 13 se exponen las curvas de presión obtenidas al realizar las pruebas con cada una de las muestras descritas anteriormente.

Figura 13

Curvas de presión para las muestras y la prueba en blanco.



Se puede apreciar que la muestra bajo una temperatura de 250°C tuvo una mayor caída de presión que las otras dos curvas de los otros materiales metálicos. En la Tabla 19 está representada la aproximación del volumen de inserción de hidrógeno por las distintas muestras.

Tabla 19.

Volumen y masa teórica de inserción de hidrógeno, en ambos puntos.

| Masa de muestra con hidrógeno después de la inserción del gas | | | | | |
|---|---------------|--------|-------------|--------|----------------|
| Nombre | Punto inicial | | Punto final | | Cambio de masa |
| | Volumen | Masa | Volumen | Masa | |
| $T_xV_yC_z - t.P.T$ | m^3/mol | g | m^3/mol | g | % |
| <i>TVC-6.15.250</i> | 0,0017 | 0,2025 | 0,0018 | 0,1994 | 1,5638% |
| <i>TVC-6.15.300</i> | 0,0017 | 0,2019 | 0,0018 | 0,1994 | 1,2791% |
| <i>TVC-6.15.350</i> | 0,0018 | 0,1895 | 0,0020 | 0,1876 | 1,0189% |

La muestra bajo 250°C de temperatura muestra mayor capacidad de inserción de hidrógeno que las otras 2; sin embargo, todas muestran valores mayores de inserción comparados con los encontrados en los tiempos de molienda y estequiometría, lo que determina que la temperatura resulta ser un factor más importante al momento de realizar

estos experimentos. Dichos resultados contrastan con el artículo (Kumar et al, 2012), quiénes realizaron un experimento similar, pero a temperatura ambiente y a 125°C, manteniendo constante el valor de la presión, en los cuales se pudo afirmar que a medida que la temperatura aumenta, la inserción de hidrógeno se hace menor, siendo que a temperatura ambiente se obtuvo 4,37% en peso del gas y para 125°C solamente 2,05%.

6. Conclusiones

- El material metálico que demuestra mayor capacidad de inserción de hidrógeno, de aproximadamente 0,93% en peso, con las condiciones utilizadas, se forma con seis horas de molienda mecánica a un compuesto con estequiometría equimolar entre los tres (metales).
- El hidruro metálico que demuestra mayor capacidad de inserción de hidrógeno, de aproximadamente 1,56% en peso, con las condiciones utilizadas, se da al efectuar el procedimiento bajo una presión inicial del fluido a 15 bar y a una temperatura de sostenimiento de 250°C.
- El intervalo de tamaños de grano del compuesto metálico con el que la inserción se incrementa se da entre 2,18 μm y 32,84 μm aproximadamente.
- Se formó un hidruro metálico por cada uno de los elementos principales de estudio que son TiH_2 con estructura cristalina cúbica, $V_2H_{1,091}$, con estructura cristalina tetragonal y Cr_2H también con estructura cristalina cúbica.

7. Recomendaciones

- Se hace necesario aumentar el tiempo, o velocidad, de molienda mecánica del material metálico con el fin de observar si da la formación de una aleación ternaria o binaria.
- Con el fin de obtener el compuesto más rápido y teniendo los metales de alta pureza pulverizados, se debería hacer un procedimiento previo para lograr disminuir el tiempo de molienda para la formación de alguna aleación.
- Variar la masa inicial de la muestra bajo las mismas condiciones para ver cómo se comporta la inserción de hidrógeno.
- Obteniendo una aleación ternaria de los tres elementos, variar la relación estequiométrica de la aleación, disminuyendo o aumentando la cantidad de Titanio, Vanadio o Cromo, bajo las mismas condiciones para ver cómo se comporta la inserción de hidrógeno.

Referencias Bibliográficas

- Asheesh Kumar, K. S. (2012). Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3677-3682.
- Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319906005866?via%3Dihub>
- Boris P. Tarasov, P. V. (2021). Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319920326604>
- Cevahir Tarhan, Mehmet Ali Çil. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S2352152X21004151?via%3Dihub>
- Chaoling Wu, X. Z. (2010). Hydrogen storage and cyclic properties of V₆₀Ti_(21.4+x)Cr_(6.6-x)Fe₁₂ (0 ≤ x ≤ 3) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8130-8135.
- Chemists, Y. C. (s.f.). Table 9. Critical Properties and Acentric Factor - Inorganic Compounds. Obtenido de Knovel: <https://app-knovel->

com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/kn/resources/kt009ZN2P4/kpYCPDCECD/itable/itable?b-

q=hydrogen+Acentric+factor&columns=1%2C2%2C5%2C3%2C4%2C6%2C7%2C8%2C9%2C10%2C11%2C12%2C13%2C14%2C15%2C16&include_synonyms=no&q=hydrogen+Acentric+factor&se

Christoph Ney, H. K. (2011). Metal hydride synthesis through reactive milling of metals.

Obtenido de ScienceDirect: [https://www-sciencedirect-](https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319911010883)

[com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319911010883](https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319911010883)

D. Chabane, F. H. (2016). A new method for the characterization of hydrides. Obtenido de

ScienceDirect: [https://www-sciencedirect-](https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319915304146)

[com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319915304146](https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319915304146)

Diego Fernando Pacheco Santos, J. A. (2019). Caracterización de aleaciones base ti-cr-v

obtenidas por aleado mecánico para almacenamiento de hidrógeno en el estado

sólido. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Tesis de Pregrado.

Jian-Yih Wang, R.-R. J.-K.-L.-Y. (2007). Comparing the hydrogen storage alloys—TiCrV

and vanadium-rich TiCrMnV. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3959-

3964.

M. Balcerzak, M. W. (2020). Effect of Cr on the hydrogen storage and electronic properties

of BCC alloys: Experimental and first-principles study. *International Journal of*

Hydrogen Energy, 28996-29008.

Magnus C. Abraham-Dukuma. (2021). Dirty to clean energy: Exploring ‘oil and gas majors

transitioning’. Obtenido de ScienceDirect: [https://www-sciencedirect-](https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S2214790X21000988)

[com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S2214790X21000988](https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S2214790X21000988)

N.A.A. Rusman, M. Dahari. (2016). A review on the current progress of metal hydrides.

Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319915311010>

Rasmeet Singh, Ali Altaee, Sanjeev Gautam. (2020). Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage. Obtenido de ScienceDirect:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844020313311?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=7a661c590e813ef5

Saba Niaz, T. M. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. Obtenido de ScienceDirect:

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115004694?fr=RR-2&ref=pdf_download&rr=7ac1d12358843ecd

Seong-Hyeon Hong, M. Y. (2013). Synthesis of a Ti–Cr–V alloy by pulsed current assisted reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1267-1271.

Steven C. Chapra, Raymond P. Canale. (2006). *Métodos numéricos para ingenieros*. Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana.

Suganthamalar Selvaraj, A. J. (2018). Study of cyclic performance of V-Ti-Cr alloys employed for hydrogen compressor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2881-2889.

T. Amirthan, M. P. (2022). The role of storage systems in hydrogen economy: A review.

Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S1875510022004292>

Thomas Bibienne, V. R.-L. (2015). Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr7Ni10. *Journal of Alloys and Compounds*, 101-108.

Uribe, C. A. (2021). Estudio basado en la literatura sobre hidruros metálicos base Ti-V-Cr

en baterías Li-ion. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander (UIS). Tesis de pregrado.

Wayne D. Monnery, W. Y. (s.f.). Application of the Peng–Robinson Equation of State to Energetic Materials RDX and TNT: Pure Components, Liquid Mixtures, and Solid Mixtures. Obtenido de ACS Publications: <https://pubs-acsc.org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/doi/pdf/10.1021/ie970640j>

X.J. Jiang, L. Z. (2022). Excellent mechanical properties of a Ti-based alloy via optimizing grain boundary α phase. Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0167577X22020171>

Yigang Yan, Y. C. (2007). The effect of Si on V₃₀Ti₃₅Cr₂₅Fe₁₀ BCC hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 297-300.

Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. Obtenido de ScienceDirect: <https://www-sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S1364032104000711>

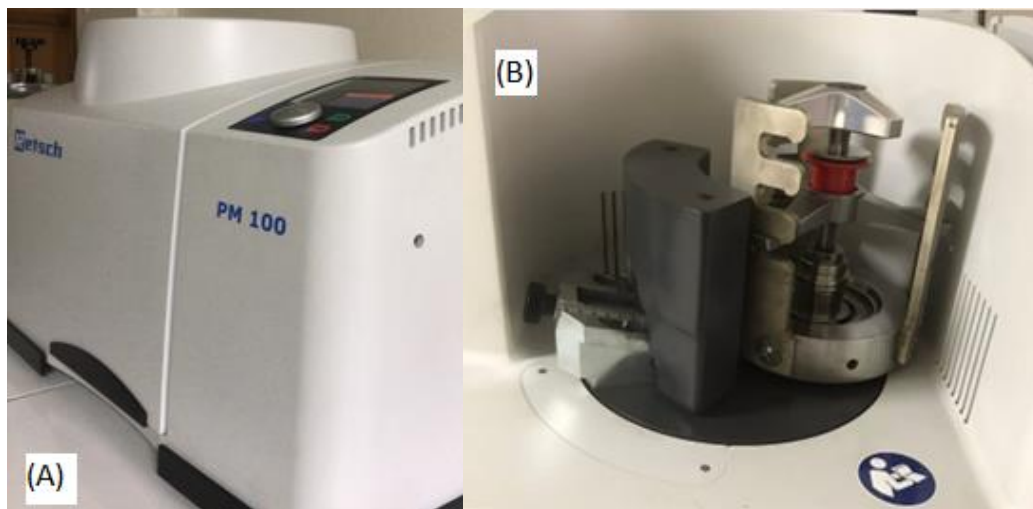
Apéndices

Apéndice A. Registros fotográficos de relevancia.

Elementos en polvo usados para la molienda mecánica. (a) 50 g de Titanio, (b) 50 g de Cromo y (c) 10 g de Vanadio.

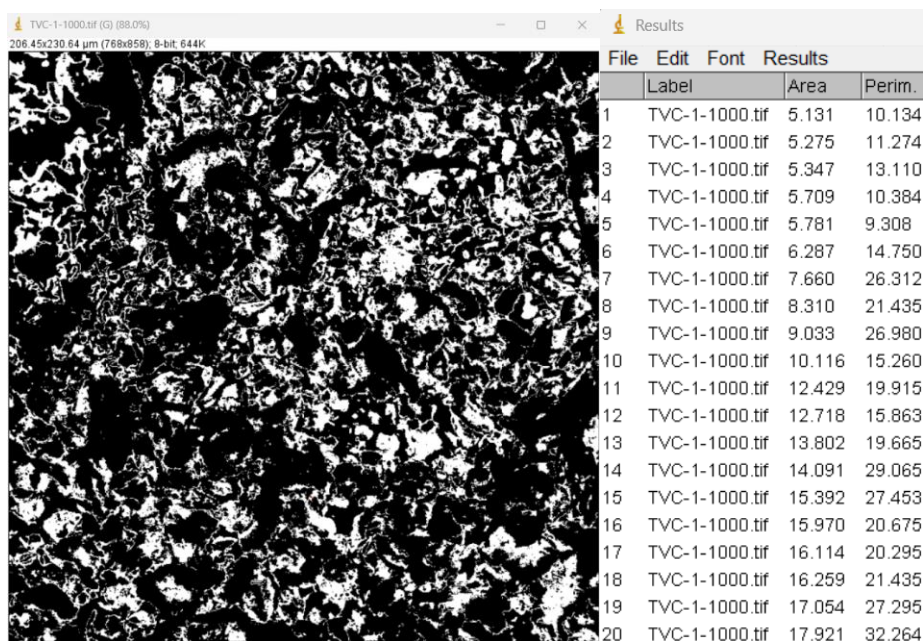


Molino planetario Retsch PM100. (A) Fotografía externa y (B) Fotografía interna.

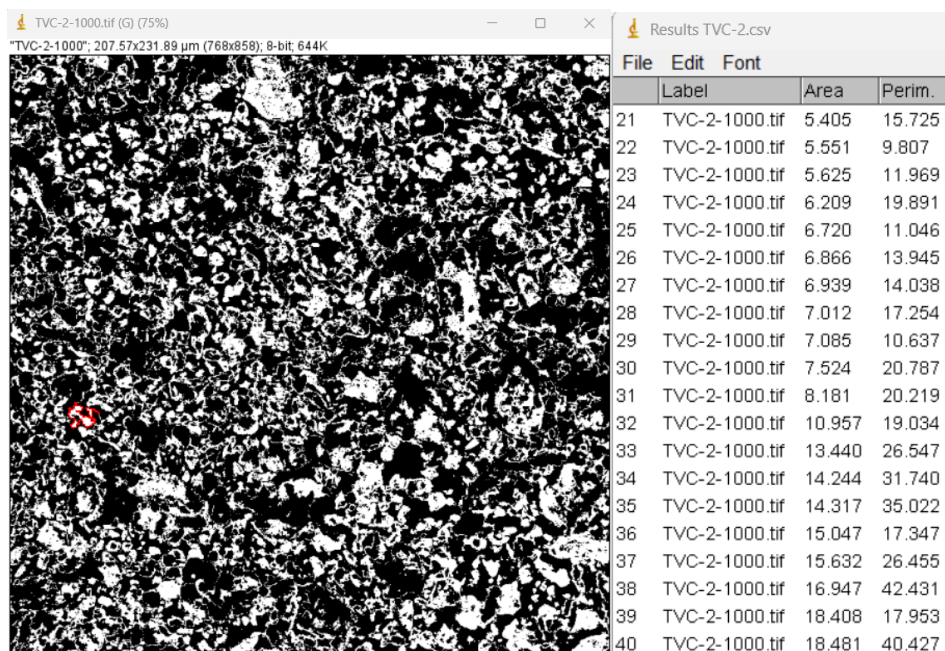


Apéndice B. *Micrografías, en contraste de fondo y coloración, y algunos valores de utilidad para la interpretación de resultados en el software ImageJ.*

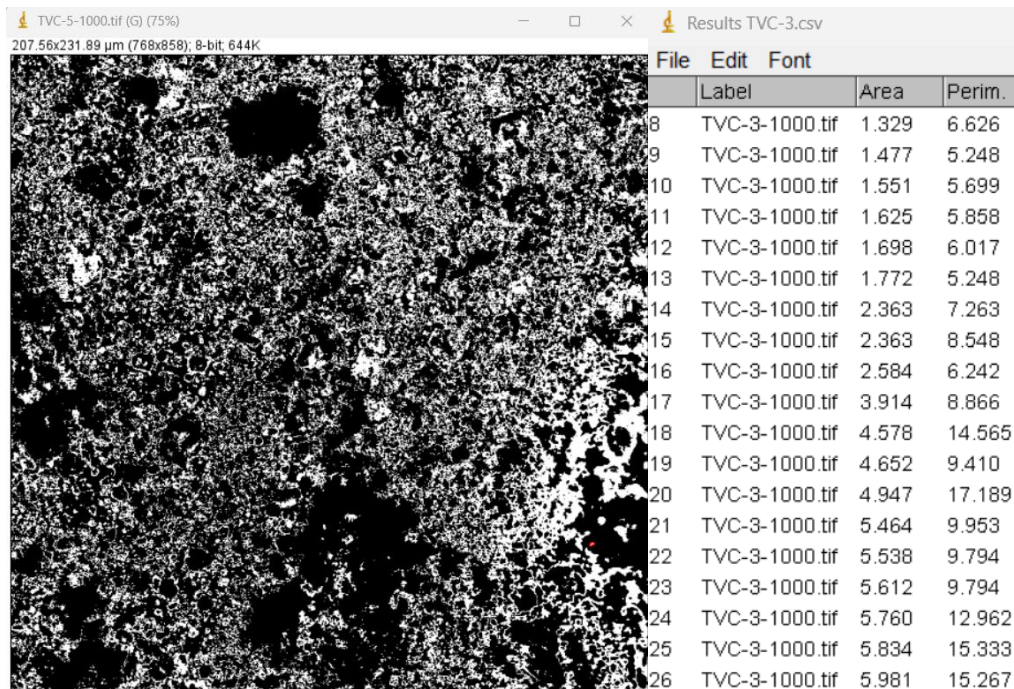
TVC-3.



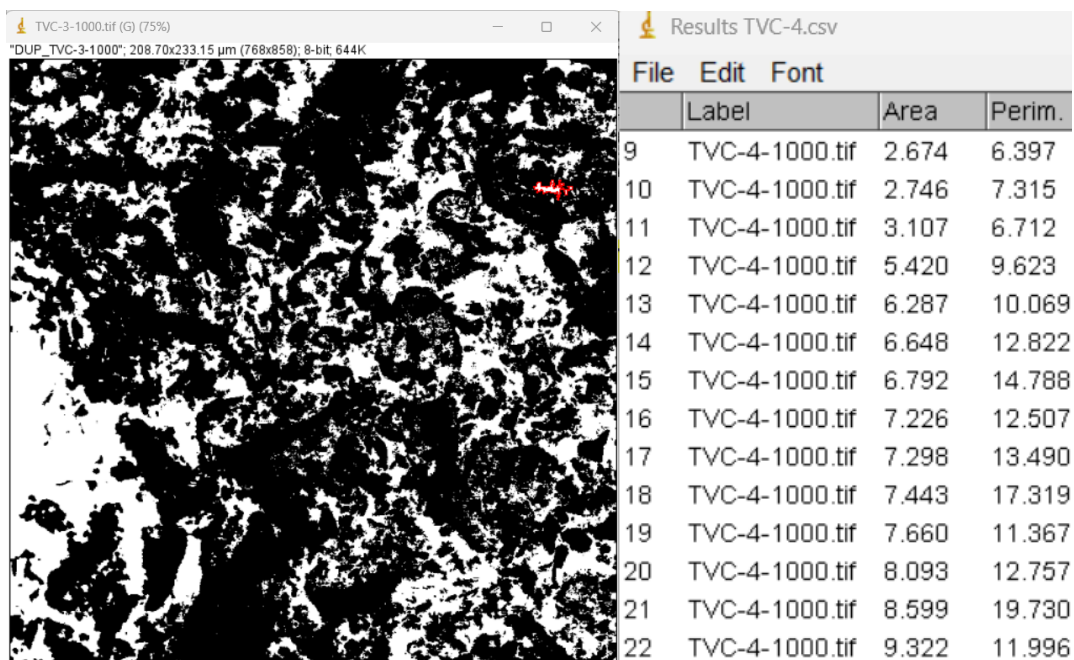
TVC-6.



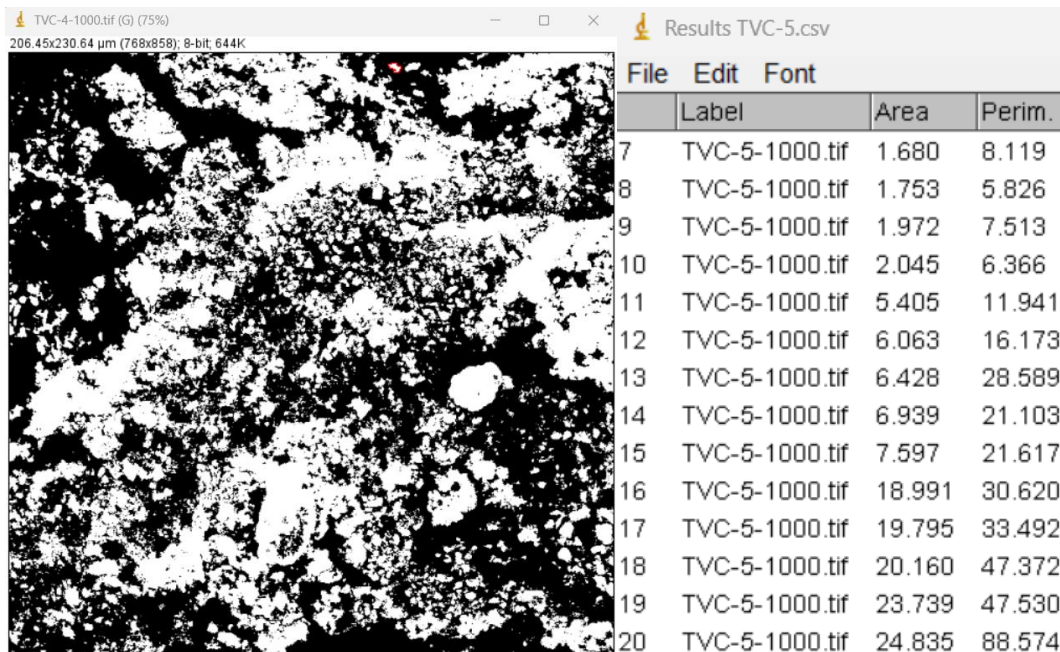
TVC-9.



TVC-15.

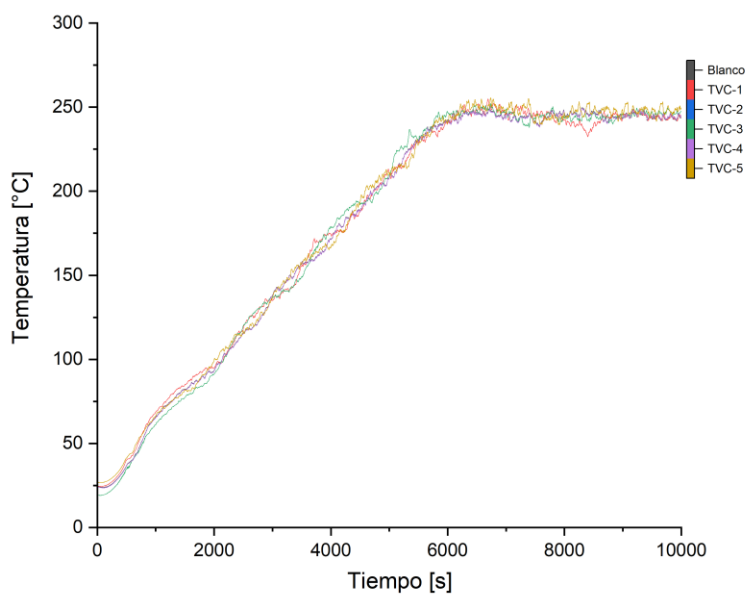


TVC-9.

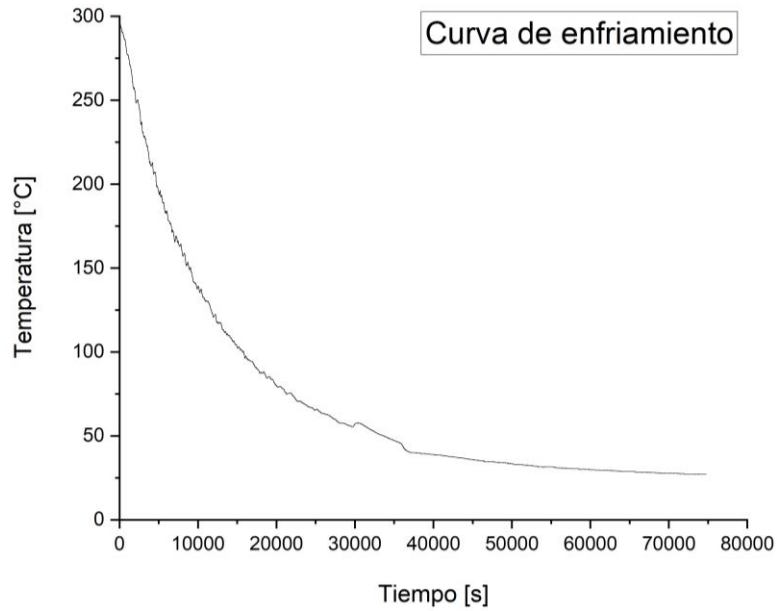


Apéndice C. Curvas de temperaturas.

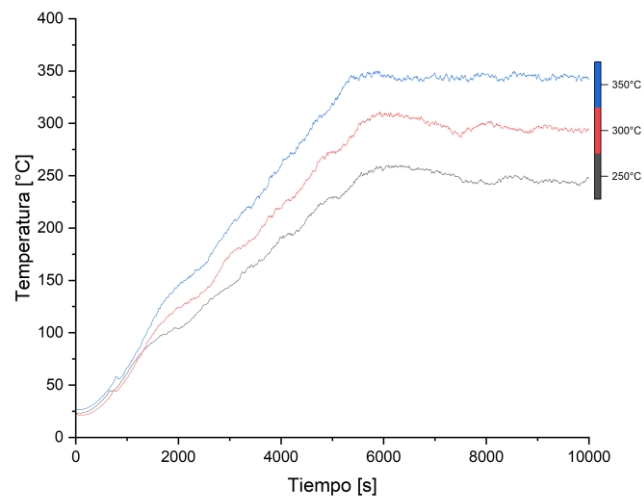
Temperaturas hidrogenación post molienda mecánica.



Curva de enfriamiento del reactor de hidrógeno.



Curvas de las temperaturas usadas para obtener el hidruro metálico.



Apéndice D. *Punto inicial y final utilizados para el determinar volumen de inserción de hidrógeno.*

Tiempos de molienda.

| Nombre | Inicial | | | Final | | |
|--------|--------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------|------------------------|
| | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius |
| | | | | | | |

| | | | | | | |
|--------------|------|---------|-------|------|---------|-------|
| TVC-1 | 7500 | 14,7033 | 245,7 | 9500 | 14,4933 | 244,3 |
| TVC-2 | 6273 | 14,8433 | 247,1 | 8273 | 13,7433 | 249,5 |
| TVC-3 | 5543 | 14,5433 | 232,9 | 7543 | 14,0933 | 245,9 |
| TVC-4 | 7326 | 14,7833 | 258 | 9326 | 14,5333 | 252,8 |
| TVC-5 | 7182 | 14,7333 | 251,5 | 9182 | 14,1633 | 248,5 |

Estequiometría.

| Nombre | Inicial | | | Final | | |
|----------------|--------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------|------------------------|
| | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius |
| TVC-0 | 5080 | 14,7632 | 227,7 | 7080 | 14,5332 | 243,9 |
| TVC-0,5 | 5628 | 14,59325 | 251,4 | 7628 | 14,25325 | 247 |
| TVC-2 | 6273 | 14,8433 | 247,1 | 8273 | 13,7433 | 249,5 |

Presiones.

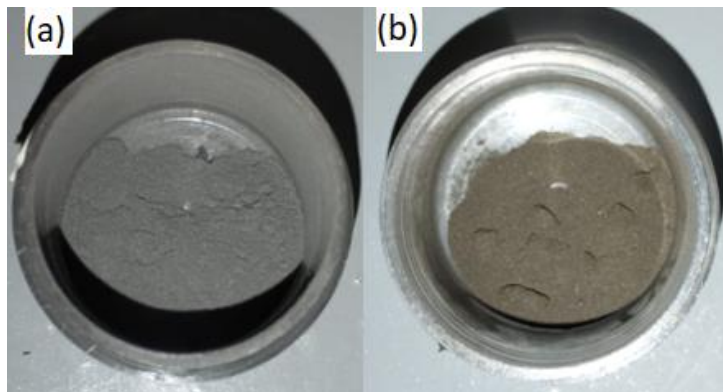
| Nombre | Inicial | | | Final | | |
|---------------|--------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------|------------------------|
| | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius |
| TVC-2 | 6273 | 14,8433 | 247,1 | 8273 | 13,7433 | 249,5 |
| TVC-15 | 5137 | 25,0832 | 251,3 | 7137 | 23,4732 | 244,1 |
| TVC-30 | 6273 | 45,0532 | 248,2 | 8273 | 44,45325 | 249,8 |

Temperaturas.

| Nombre | Inicial | | | Final | | |
|----------------|--------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------|------------------------|
| | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius | Tiempo segundos | Presión bares | Temperatura Celsius |
| TVC-15 | 5137 | 25,0832 | 251,3 | 7137 | 23,4732 | 244,1 |
| TVC-300 | 4498 | 24,8532 | 245,6 | 6498 | 26,2432 | 305 |
| TVC-350 | 4523 | 25,4932 | 289,3 | 6523 | 26,6732 | 351,6 |

Apéndice E. Registro fotográfico de distintas muestras.

Cambio de coloración de la muestra post hidrogenación, antes (a) y después (b).



Aglomeración de partículas post hidrogenación, antes (a) y después (b).



Apéndice F. Extractos de Newton Raphson de la muestra TVC-6.15.250.

Esquema del primer punto donde difiere la curva de presión.

| Tiempo | P[Pa] | V | F(V) | F'(V) | V-(F(V)/F'(V)) | Moles H2 | Peso H2 |
|--------|-------|-------------|--------------|--------------|----------------|-------------|-------------|
| 0 | 25,08 | 2508325 | 0,001738421 | -8,85201E-05 | 7,600317009 | 0,0018 | 0,104195958 |
| 1 | 0 | 0,001750068 | 1,19254E-06 | 7,805439082 | 0,0017 | 0,104205055 | 0,2025 |
| 2 | 0 | 0,001749915 | 2,06565E-10 | 7,802735098 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 3 | 0 | 0,001749915 | 6,17466E-18 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 4 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 5 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 6 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 7 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 8 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 9 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 10 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 11 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 12 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 13 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 14 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 15 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 16 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 17 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 18 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 19 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 20 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 21 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 22 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 23 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |
| 24 | 0 | 0,001749915 | -7,64235E-19 | 7,802734629 | 0,0017 | 0,104205057 | 0,2025 |

$$F(V) = V^3P + V^2(Pb - RT) - V(3Pb^2 + 2bRT - a) + Pb^3 - ab + RTb^2$$

$$F'(V) = 3V^2P + 2V(Pb - RT) - (3Pb^2 + 2bRT - a)$$

| | | |
|---|-------------|---|
| a | 0,026503401 | Vn [m ³ /mol] 0,001738421 |
| b | 0,000016347 | |
| α | 0,826302469 | |

| | |
|--------------------------------|----------|
| R [Pa·M ³ /(Mol·k)] | 8,314472 |
| T[K] | 524,45 |
| P [Pa] | 2508325 |

0,003167269
1,5638%

Esquema del último punto donde difiere la curva de presión.

| Tiempo | P(Pa) | | V | F(V) | F'(V) | V-(F(V)/F'(V)) | Moles H2 | Peso H2 |
|--------|-------|-------------|--------------|--------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| 0 | 23,47 | 2347320 | 0,001832158 | -9,12513E-05 | 7,899547443 | 0,001843709 | 0,098903881 | 0,199358574 |
| 1 | 0 | 0,001843709 | 1,15646E-06 | 8,10008911 | 0,001843566 | 0,09891154 | 0,199374013 | |
| 2 | 0 | 0,001843566 | 1,77761E-10 | 8,097599016 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 3 | 0 | 0,001843566 | 5,84855E-18 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 4 | 0 | 0,001843566 | -1,09034E-18 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 5 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 6 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 7 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 8 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 9 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 10 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 11 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 12 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 13 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 14 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 15 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 16 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 17 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 18 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 19 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 20 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 21 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 22 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 23 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |
| 24 | 0 | 0,001843566 | 6,4438E-19 | 8,097598633 | 0,001843566 | 0,098911541 | 0,199374016 | |

$$F(V) = V^3 P + V^2(Pb - RT) - V(3Pb^2 + 2bRT - a) + Pb^3 - ab + RTb^2$$

$$F'(V) = 3V^2 P + 2V(Pb - RT) - (3Pb^2 + 2bRT - a)$$

| | | |
|----------|--------------------|---|
| a | 0,026503401 | Vn [m³/mol] 0,001832158 |
| b | 0,000016347 | |
| α | 0,827825489 | |

| | |
|--------------------------------|----------|
| R [Pa*M ³ /(Mol*k)] | 8,314472 |
| T [K] | 517,25 |
| P [Pa] | 2347320 |