



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0617156-7 A2**

(22) Data de Depósito: 04/10/2006
(43) Data da Publicação: 02/01/2013
(RPI 2191)



(51) *Int.Cl.:*
H01M 8/04

(54) **Título:** FONTE DE COMBUSTÍVEL E CARTUCHO DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEIS A UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA ENCHER FONTE DE COMBUSTÍVEL

(57) **Resumo:** FONTE DE COMBUSTÍVEL E CARTUCHO DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEIS A UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA ENCHER FONTE DE COMBUSTÍVEL. A presente invenção refere-se a um cartucho de combustível (10) com um recipiente de combustível interno deformável (14) conectável a uma célula de combustível. A pressão no recipiente interno de combustível é controlada.

(30) **Prioridade Unionista:** 05/10/2005 US 11/243.767

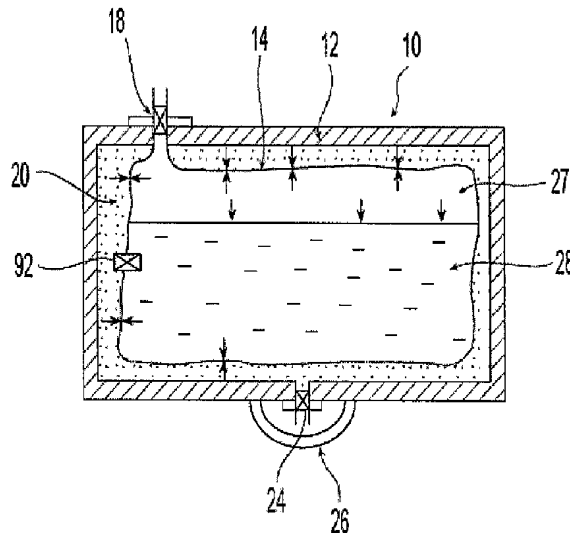
(73) **Titular(es):** Sociéte BIC

(72) **Inventor(es):** Andrew J. Curello, Jens Mueller, Paul Adams

(74) **Procurador(es):** Bhering Advogados

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006038850 de 04/10/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/044425de 19/04/2007



**FONTE DE COMBUSTÍVEL E CARTUCHO DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEIS A
UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA ENCHER FONTE DE
COMBUSTÍVEL**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a fontes de combustível para células de combustível, e mais particularmente a fontes de combustível que minimizam pressão dentro de um revestimento dentro das fontes de combustível.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

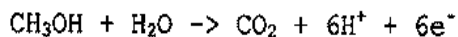
10 Células de combustível são dispositivos que convertem diretamente energia química de reagentes, isto é, combustível e oxidante, em eletricidade de corrente contínua (CC). Para um número crescente de aplicações, as células de combustível são mais eficientes do que a geração de energia convencional,
15 como combustão de combustível fóssil e mais eficiente do que armazenagem de energia portátil, com baterias de íon de lítio.

Em geral, as tecnologias de célula de combustível incluem uma variedade de células de combustível diferentes,
20 como células de combustível alcalino, células de combustível eletrólito de polímero, células de combustível de ácido fosfórico, células de combustível de carbonato fundido, células de combustível de óxido sólido e células de combustível de enzima. As células de combustível mais
25 importantes atualmente podem ser divididas em três categorias gerais, a saber (i) células de combustível que utilizam hidrogênio comprimido (H_2) como combustível, (ii) células de combustível de membrana de permuta de prótons (PEM) que utilizam metanol (CH_3OH), boroidreto de sódio ($NaBH_4$),
30 hidrocarbonetos ou outros combustíveis reformados em combustível de hidrogênio, e (iii) células de combustível PEM que podem consumir combustível não hidrogênio diretamente ou células de combustível de oxidação direta; e (iv) células de combustível de óxido sólido (SOFC) que convertem diretamente
35 combustíveis de hidrocarboneto em eletricidade em temperatura elevada.

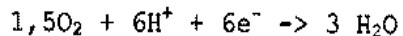
Hidrogênio comprimido é genericamente mantido sob pressão elevada, e é portanto difícil de manipular. Além disso, grandes tanques de armazenagem são tipicamente necessários, e não podem ser feitos suficientemente pequenos para dispositivos eletrônicos de consumidor. Células de combustível de reformar convencionais exigem reformadores e outros sistemas de vaporização e auxiliares para converter combustível em hidrogênio para reagir com oxidante na célula de combustível. Os recentes avanços tornam o reformador ou células de combustível de reformar promissores para dispositivos eletrônicos de consumidor. As células de combustível de oxidação direta mais comuns são células de combustível de metanol direto ou DMFC. Outras células de combustível de oxidação direta incluem células de combustível de etanol direto e células de combustível de tetrametil ortocarbonato direto. DMFC, onde metanol é reagido diretamente com oxidante na célula de combustível, é a célula de combustível mais simples e potencialmente menor, e tem também aplicação promissora de energia para dispositivos eletrônicos de consumidor. SOFC converte combustíveis de hidrocarboneto, como butano, em calor elevado para produzir eletricidade. SOFC requer temperatura relativamente elevada na faixa de 1000°C para que a reação de célula de combustível ocorra.

As reações químicas que produzem eletricidade são diferentes para cada tipo de célula de combustível. Para DMFC, a reação química-elétrica em cada eletrodo e a reação geral para uma célula de combustível de metanol direta são descritas como a seguir:

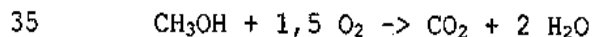
Meia-reação no anódio:



Meia-reação no catódio:



A reação de célula de combustível global:



Devido à migração dos íons de hidrogênio (H^+) através do

PEM a partir do anódio através do catódio e devido à incapacidade dos elétrons livres (e^-) passarem através do PEM, os elétrons devem fluir através de um circuito externo, desse modo produzindo uma corrente elétrica através do

5 circuito externo. O circuito externo pode ser utilizado para acionar muitos dispositivos eletrônicos de consumidor, úteis, como telefones móveis ou celulares, calculadoras, assistentes pessoais digitais, computadores laptop e ferramentas de energia, entre outros.

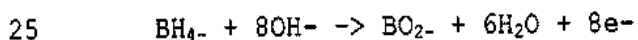
10 DMFC é discutido nas patentes norte-americanas nos. 5.992.008 e 5.945.231, que são incorporadas a título de referência na íntegra. Genericamente, o PEM é feito de um polímero, como Nafion® disponível junto a DuPont, que é um polímero de ácido sulfúrico perfluorado tendo uma espessura

15 na faixa de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,50 mm, ou outras membranas apropriadas. O anódio é tipicamente feito de um suporte de papel carbono Teflonizado com uma camada fina de catalisador, como platina-rutênio, depositado sobre o mesmo. O catódio é tipicamente um eletrodo de

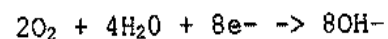
20 difusão de gás no qual partículas de platina são ligadas a um lado da membrana.

Em outra célula de combustível de oxidação direta, a célula de combustível de boroidreto é como a seguir:

Meia-reação no anódio:

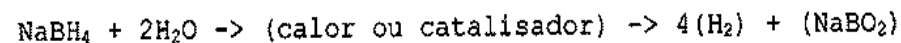


Meia-reação no catódio:

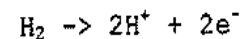


Em uma célula de combustível de hidreto de metal químico, boroidreto de sódio é reformado e reage como a

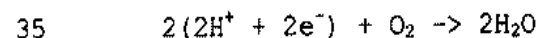
30 seguir:



Meia-reação no anódio:



Meia-reação no catódio:



Catalisadores apropriados para essa reação incluem

platina e rutênio, entre outros metais. O combustível de hidrogênio produzido a partir da reformação de boroidreto de sódio é reagido na célula de combustível com um oxidante, como O_2 , para criar eletricidade (ou um fluxo de elétrons) e subproduto de água. O subproduto de borato de sódio ($NaBO_2$) também é produzido pelo processo de reformar. Uma célula de combustível de boroidreto de sódio é discutida na patente US no. 4.261.956, que é aqui incorporada a título de referência.

Uma das características importantes para aplicação de célula de combustível é armazenagem de combustível. Quando um combustível líquido como metanol é armazenado na fonte de combustível ou em um revestimento de combustível dentro da fonte de combustível, pressão indesejável pode se acumular dentro da fonte de combustível ou revestimento de combustível.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a uma fonte de combustível conectável com uma célula de combustível compreendendo um invólucro externa e um recipiente de combustível interno contendo combustível para a célula de combustível. O espaço entre o recipiente de combustível e as caixas externas podem ser cheias de um gás. O gás pode ser um gás inerte, ar, nitrogênio, ou dióxido de carbono e gás também pode ser pressurizado.

A fonte de combustível pode compreender ainda uma válvula de retenção disposta no invólucro externa para regular a regular no espaço entre o invólucro externa e o revestimento de combustível, ou ajustar a quantidade do gás armazenado no mesmo espaço. Uma vedação pode cobrir a válvula de retenção, para limitar o movimento dos gases para dentro ou para fora do espaço entre o invólucro externa e o revestimento de combustível durante armazenagem. A fonte de combustível inteira também pode ser disposta em uma embalagem externa hermética a ar. Uma membrana impermeável a líquido, permeável a gás ou válvula de retenção também pode ser disposta no recipiente de combustível interno para regular a

pressão interna do recipiente interno.

A presente invenção é dirigida adicionalmente a métodos de controlar pressão dentro de um cartucho de combustível, e métodos para desgaseificar o combustível para controlar a
5 pressão dentro do cartucho de combustível.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é uma vista em seção transversal de um cartucho de combustível de acordo com a presente invenção;

10 A figura 2 é uma vista em seção transversal de um cartucho de combustível vedado dentro da embalagem externa;

A figura 3 é uma vista em seção transversal de um cartucho de combustível tendo um revestimento de combustível cheio de uma quantidade predeterminada menor do que a capacidade total;

15 A figura 4A é um fluxograma representando um método de utilizar gás inerte para remover gás dissolvido no combustível; a figura 4B é um fluxograma representando um método de utilizar repetidamente gás inerte e vácuo para remover gás dissolvido no combustível; e a figura 4C é um
20 fluxograma representando um método de utilizar um dispositivo de filtração em linha para remover gás dissolvido no combustível, e

A figura 5 é um desenho esquemático de um cartucho de combustível com um sistema de desgaseificação.

25 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Como ilustrado nos desenhos em anexo e discutido em detalhes abaixo, a presente invenção é dirigida a uma fonte de combustível que armazena combustíveis de célula de combustível como metanol e água, mistura de metanol/água,
30 misturas de metanol/água de concentrações variáveis ou metanol puro. Metanol é utilizável em muitos tipos de células de combustível, por exemplo, DMFC, células de combustível de enzima e células de combustível de reformar, entre outras. A fonte de combustível pode conter outros tipos de combustíveis
35 de célula de combustível, como etanol ou álcoois, hidretos de metal, como boroidretos de sódio, outros produtos químicos

que podem ser reformados em hidrogênio, ou outros produtos químicos que podem melhorar o desempenho ou eficiência de células de combustível. Os combustíveis também incluem eletrólito de hidróxido de potássio (KOH), que é utilizável

5 com células de combustível de metal ou células de combustível alcalino, e podem ser armazenados em fontes de combustível. Para células de combustível de metal, combustível está na forma de partículas de zinco transportadas em fluido imersas em uma solução de reação eletrolítica KOH, e os anódios

10 dentro das cavidades de células são anódios em partículas formados das partículas de zinco. A solução eletrolítica de KOH é descrita no pedido de patente publicado norte-americano no. 2003/0077493, intitulado "Method of using fuel cell system configured to provide power to one or more loads,"

15 publicado em 24 de abril de 2003, que é incorporado aqui a título de referência na íntegra. Os combustíveis também incluem uma mistura de metanol, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, que flui além de um catalisador formado em chips de silício para criar uma reação de célula de

20 combustível. Os combustíveis também incluem uma mistura de metanol, boroidreto de sódio, um eletrólito e outros compostos, como aqueles descritos nas patentes norte-americanas números 6.554.877, 6.562.497 e 6.758.871, que são incorporados a título de referência na íntegra. Os

25 combustíveis também incluem aqueles que são parcialmente dissolvidos em solvente e parcialmente suspensos em solvente, descritos na patente norte-americana número 6.773.470 e aqueles que incluem também combustível líquido como combustíveis sólidos, descritos no pedido de patente

30 publicada norte-americana número 2002/076602. Essas referências são também incorporadas a título de referência na íntegra. Os combustíveis também incluem hidrogênio.

Os combustíveis também incluem um hidreto de metal como boroidreto de sódio (NaBH_4) e água, discutidos acima e a

35 pressão baixa, baixa temperatura produzida por essa reação. Os combustíveis incluem ainda combustíveis de hidrocarboneto,

que incluem, porém não são limitados a butano, querosene, álcool e gás natural, descrito no pedido de patente publicado norte-americano no. 2003/0096150 intitulado "Liquid hereto-interface fuel cell device", publicado em 22 de maio de 2003, 5 que é aqui incorporado a título de referência na íntegra. Os combustíveis também incluem oxidantes líquidos que reagem com combustíveis. A presente invenção não é, portanto, limitada a nenhum tipo de combustível, soluções eletrolíticas, soluções oxidantes ou líquidos ou sólidos contidos no 10 fornecimento ou de outro modo utilizados pelo sistema de célula de combustível. O termo "combustível" como utilizado aqui inclui todos os combustíveis que podem ser reagidos em células de combustível ou na fonte de combustível, e inclui, porém não é limitado a, todos os combustíveis apropriados 15 acima, soluções eletrolíticas, soluções oxidantes, gases, líquidos, sólidos e/ou produtos químicos e misturas dos mesmos.

Como utilizado aqui, o termo "fonte de combustível" inclui, porém não é limitado a, cartuchos descartáveis, 20 cartuchos reabastecíveis/reutilizáveis, recipientes, cartuchos que residem no interior do dispositivo eletrônico, cartuchos removíveis, cartuchos que estão fora do dispositivo eletrônico, tanques de combustível, tanques de reabastecimento de combustível, outros recipientes que 25 armazenam combustível e as tubagens conectadas aos tanques de combustível e recipientes. Embora um cartucho seja descrito abaixo em combinação com as modalidades exemplares da presente invenção, observa-se que essas modalidades também são aplicáveis a outros fornecimentos de combustível e a 30 presente invenção não é limitada a nenhum tipo específico de fonte de combustível.

A fonte de combustível da presente invenção também pode ser usada para armazenar combustíveis que não são usados nas células de combustível. Estas aplicações incluem, mas não 35 estão limitadas a, armazenar hidrocarbonetos e combustíveis de hidrogênio para micro motores de turbina de gás baseada em

chips de silício, discutidas em "Here Come the Microengines", publicado em *O Físico Industrial* (dezembro de 2001/janeiro de 2002) nas páginas 20-25. Como utilizado no presente pedido, o termo "célula de combustível" também inclui micromotores.

5 Outras aplicações incluem armazenar combustíveis tradicionais para motores de combustão interna; e hidrocarbonetos, tais como butano para isqueiros de utilidade e de bolso e propano líquido.

Quando um combustível líquido, como metanol, é
10 armazenado no recipiente de combustível, a pressão pode acumular no recipiente com o passar o tempo. O acúmulo de pressão dentro do recipiente de combustível pode aumentar a velocidade de combustível à medida que sai do recipiente. O aumento em pressão pode ser influenciado por um número de
15 fatores, incluindo pressão de vapor parcial a partir do combustível no estado gasoso.

Com referência à figura 1, o cartucho de combustível 10
compreende um invólucro externo 12, e um recipiente de
combustível interno 14 que contém um combustível. O
20 recipiente de combustível interno 14 está contido no revestimento externo 12 e espaço 20 é definido como estando entre o invólucro externo 12 e recipiente de combustível interno 14. O cartucho de combustível 10 compreende ainda a
válvula de fechamento 18, que está em comunicação de fluido
25 com o revestimento de combustível interno 14. O cartucho de combustível 10 compreende ainda uma válvula de alívio 24 no invólucro 12, que pode ser uma válvula de retenção, uma válvula esférica ou uma válvula do tipo gatilho. Uma vedação removível opcional 26 cobre a válvula de retenção 24. O
30 recipiente de combustível interno 14 contém combustível 28, como metanol ou qualquer dos combustíveis apropriados discutidos acima, e pode ter espaço superior 27 acima do combustível.

O invólucro externo 12 é preferivelmente rígido, porém
35 também pode ser suficientemente flexível para ser comprimido juntamente com o recipiente de combustível interno 14, à

medida que combustível é transportado a partir do cartucho. Um invólucro externo rígido pode fornecer suporte estrutural adicional ao revestimento de combustível 14. O invólucro externo 12 é preferivelmente feito de metais, como aço
5 inoxidável ou resina poliacetal, que pode ser moldado por injeção ou extrusado. Opcionalmente, o invólucro externo 12 pode ser feito de materiais que são livres de contaminantes como zinco, enxofre, talco e óleos, e podem ser tratados com flúor para minimizar a permeação. O invólucro externo 12
10 também pode ser feito de um material de malha aberta, que pode resistir a expansão do recipiente de combustível interno 14 e pode ceder à medida que combustível é retirado do revestimento de combustível interno 14.

O recipiente de combustível interno 14 é preferivelmente
15 flexível e deformável, por exemplo, um revestimento de combustível, de tal modo que o volume dentro do revestimento de combustível 14 diminui quando combustível está sendo transportado para a célula de combustível. Mais preferivelmente, o revestimento de combustível 14 é fino e
20 composto de um material durável e flexível de modo que ceda eficientemente ou reduza seu volume à medida que combustível é retirado. Os exemplos de materiais para o revestimento de combustível 14 incluem borracha de material, polietileno (incluindo PE de baixa densidade a alta densidade), etileno
25 propileno (EP), EPDM e outros filmes poliméricos finos. O polietileno pode ser laminado com uma camada de barreira de vapor, como folha de alumínio ou plástico tratado a flúor, para reduzir permeação de metanol. Preferivelmente, o revestimento de combustível 14 é feito de um polietileno de
30 baixa densidade, e é moldado por sopro para formar uma bexiga com parede fina. Tal revestimento de combustível e invólucro externo e materiais apropriados para o mesmo são totalmente discutidos no pedido de patente US co-pendente comumente pertencente nos. De série 10/629.004, intitulado "Fuel
35 Cartridge with flexible liner," depositado em 29 de julho de 2003; 10/725.244, intitulado "Fuel cell supply having fuel

compatible materials," depositado em 1º de dezembro de 2003; e 10/913.715, intitulado "Fuel supplies for fuel cells," depositado em 6 de agosto de 2004. Os pedidos '004, '244 e '715 são incorporados aqui a título de referência na íntegra.

5 Uma vantagem de ter um revestimento de combustível cedível e deformável 14 é que uma vez que o revestimento de combustível 14 cede, à medida que o combustível é transportado para a célula de combustível, o cartucho de combustível 10 é utilizável em qualquer orientação.

10 A válvula de fechamento 18 é adaptada para ser conectada a uma célula de combustível (não-mostrada) ou a um cartucho/recipiente de combustível de reabastecimento ou um adaptador de reabastecimento. Válvulas de fechamento são totalmente descritas no pedido de patente US co-pendente
15 comumente pertencente US número de série 10/629.006, intitulado "Fuel Cartridge with Connecting Valve," depositado em 29 de julho de 2003 (o "pedido 006"), cuja descrição é incorporada aqui a título de referência na íntegra. A válvula de fechamento 18 pode ser também substituída por um material
20 poroso ou fibroso capaz de transportar combustível através da ação capilar ou de torcida, ou um material elastomérico que pode ser aberto ou perfurado com um alfinete ou agulha como um septo. Materiais capilares ou wicking apropriados são totalmente discutidos no pedido de patente US co-pendente,
25 comumente pertencente número de série 10/356.793, depositado em 31 de janeiro de 2003, intitulado "Fuel cartridges for fuel cells," cuja descrição é incorporada aqui a título de referência na íntegra. A válvula de retenção 24 é totalmente descrita no pedido de patente '004.

30 Em uma modalidade da presente invenção quando o invólucro externo é substancialmente rígido, o espaço 20 do cartucho de combustível 10 deve ser cheio com uma quantidade eficaz de gás para reduzir a permeação ou movimento de ar atmosférico, vapor d'água e outros gases para dentro do
35 revestimento de combustível 14 através do espaço 20 durante a vida esperada do cartucho. Uma quantidade eficaz de gás

inclui até 100% de gás inerte no espaço 20, porém pode ser inferior a 100%, e pode ser tão baixa quanto 50%. Gases apropriados incluem, porém não são limitados a, gases inertes (hélio, néon, argônio, criptônio, xenônio, radônio),
 5 nitrogênio e dióxido de carbono. Os gases preferidos são hélio, argônio, criptônio, nitrogênio e dióxido de carbono. Os gases inertes mais preferidos são argônio e criptônio. Gases apropriados de acordo com a presente invenção não incluem gases que podem ser utilizados como combustível para
 10 as células de combustível. O invólucro externo pode ser também flexível.

As leis do gás ideal regem o acúmulo de pressão dentro do espaço superior 27 no interior de um revestimento 14 e no espaço 20. A lei de Boyle declara que em temperatura
 15 constante, o volume de um gás varia inversamente com a pressão. A lei de Charles declara que em pressão constante, o volume de um gás varia diretamente com a temperatura absoluta e que em volume constante a pressão de um gás varia diretamente com a temperatura absoluta. A lei de Dalton
 20 declara que a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais devido a cada tipo de gás. Sem ser limitado a qualquer teoria, a lei de Dalton será utilizada para descrever a invenção.

O espaço superior interno 27 mostrado na figura 1, pressão total ($P_{\text{total-27}}$) é igual à soma da pressão parcial de combustível como metanol ($P_{\text{metanol-27}}$) e a pressão parcial de qualquer ar ou outros gases ($P_{\text{ar-27}}$) presente no mesmo:

$$P_{\text{total-27}} = P_{\text{metanol-27}} + P_{\text{ar-27}}$$

A pressão total ($P_{\text{total-20}}$) do espaço 20 é igual à soma da
 30 pressão parcial do gás inerte ($P_{\text{gás inerte-20}}$) e a pressão parcial de qualquer ar ($P_{\text{ar-20}}$) presente no mesmo:

$$P_{\text{total-20}} = P_{\text{gás inerte-20}} + P_{\text{ar-20}}$$

Em qualquer momento dado, a pressão total do espaço superior 27 é contrabalançada pela pressão total do espaço 20
 35 e preferivelmente as pressões no espaço 27 e espaço 20 são substancialmente similares para minimizar a pressão líquida

exercida no revestimento de combustível 14, isto é:

$$P_{\text{total-27}} - P_{\text{total-20}}$$

De acordo com essa invenção, o gás inerte selecionado gera pressão parcial para o espaço 20 em estágios diferentes de uso de metanol no revestimento de combustível 14 incluindo o estágio em que o acúmulo de pressão ocorre. Quando a pressão total do espaço superior 27 aumenta, é contrabalançada pela pressão total do espaço 20:

$$P_{\text{metanol-27}} + P_{\text{ar-27}} \sim P_{\text{gás inerte-20}} + P_{\text{ar-20}}$$

Preferivelmente, o gás inerte é pressurizado para aumentar sua densidade no espaço 20 quando o revestimento de combustível 14 está substancialmente cheio. Nesse estado, o revestimento 14 é sustentado pelo combustível e pode resistir a pressão a partir do gás inerte. Quando o revestimento de combustível 14 é parcial ou substancialmente vazio, o gás inerte de densidade elevada expande para encher o espaço do combustível retirado e continua a aplicar pressão no revestimento de combustível 14, embora menor do que a pressão exercida quando o revestimento de combustível estava cheio, desse modo minimizando a tendência para o gás dentro do espaço 27 expandir. Isso também minimiza a pressão líquida exercida no revestimento de combustível 14.

O nível de pressão a aplicar no gás inerte quando o revestimento de combustível 14 está substancialmente cheio pode ser determinado pelos seguintes fatores: a lei do gás, e o volume do espaço 20 quando o revestimento do combustível está substancialmente cheio e o volume do espaço 20 quando o revestimento de combustível está substancialmente vazio. Preferivelmente, quando o revestimento de combustível está substancialmente vazio, a pressão aplicada pelo gás inerte no revestimento de combustível 14 é pelo menos 0,28 kgf/cm² mais alta do que a pressão atmosférica, e mais preferivelmente pelo menos 0,42 kgf/cm² e mais preferivelmente pelo menos 0,56 kgf/cm².

A presença de gás inerte no espaço 20 pode ser uma barreira de isolamento eficaz que reduz a entrada da

permeação de ar atmosférico, vapor d'água e outros gases através da parede do revestimento de combustível 14. A presença de gás no espaço 20 rompe o gradiente de concentração de gás atmosférico a partir da atmosfera para o
5 espaço 20 para o espaço superior 27, desse modo reduzindo a taxa de permeação de ar atmosférico.

A invenção também permite a regulação de pressão quando a temperatura do cartucho de combustível varia de quente para frio. A temperatura simultaneamente aumenta as pressões
10 parciais dos gases no espaço superior 27 e as pressões parciais dos gases no espaço 20. A pressão total aumentada no espaço superior 27 é portanto contrabalançada pela pressão total aumentada no espaço 20.

A vedação 26 pode ser colocada sobre a válvula de
15 retenção 24 para minimizar adicionalmente o movimento de ar, nitrogênio e qualquer outro tipo de gás atmosférico para dentro do espaço 20 e para dentro do revestimento de combustível 14 durante armazenagem e trânsito. A vedação 26 pode ser removida antes do uso pelo usuário ou
20 automaticamente à medida que o cartucho 10 é removido de sua embalagem. Materiais apropriados para a vedação 26 incluem, porém não são limitados a, envoltório saran, folha de alumínio ou folha de grafite esfoliada comprimida descrita no pedido '004. Alternativamente, a vedação 26 pode ser adotada
25 a partir de:

1) o sistema de vedação para conjuntos de filtro e sistemas de filtro para ar de admissão para células de combustível, como discutido na patente US no. 6.797.027 de Stenersen, e outros, intitulado "Filter assemblies e systems
30 for intake air for fuel cells," que é incorporada aqui a título de referência na íntegra;

(2) a vedação para entrada de tinta, como discutido na patente US no. 6.796.644 de Anderson Jr., e outros, intitulado "Ink source regulator for an inkjet printer", que
35 é incorporada aqui a título de referência na íntegra; ou

(3) o meio de vedação, como discutido na patente US no.

6.802.491 de Kelly e outros, intitulado "Fluid shut off valve cartridge with quick connection," que é incorporada aqui a título de referência na íntegra.

Com referência à figura 2, a embalagem externa opcional
5 30 encerra e veda o cartucho de combustível 10. Paredes de vedação 32 asseguram que a embalagem 30 é substancialmente hermética a ar. O espaço 34, definido como o espaço entre a vedação 32 e o cartucho de combustível 10, pode ser cheio de um gás inerte, ou ser mantido em vácuo. A embalagem externa
10 30 pode ser coberta com filmes desprendíveis que são apropriados para embalagem de alimentos, como discutido na patente norte-americana número 6.688.078 de Mauclair, e outros, intitulado "Pouch or packaging for foodstuffs made of a peelable film and process for the production thereof," que
15 é incorporado aqui a título de referência na íntegra. O filme desprendível compreende uma primeira camada de poliamida orientada, que é acoplada a uma segunda camada de polietileno desprendível co-extrusada. Esse filme desprendível é produzido por Sudpack GmbH, Ochsenhausen, Alemanha. A
20 primeira camada de poliamida orientada tem uma espessura de aproximadamente 15 microns, e a segunda camada de polietileno desprendível, co-extrusada, tem uma espessura de aproximadamente 60 microns. A vedação entre as duas porções do filme desprendível para formar uma embalagem ocorre entre
25 os lados internos de polietileno. Materiais adicionais apropriados para a embalagem externa incluem materiais apropriados para a vedação 26. Alternativamente, tal filme pode cobrir o cartucho 10 diretamente ou tal filme pode ser embalado a vácuo em torno do cartucho 10 para remover bolsos
30 de ar entre o cartucho e o filme.

Com referência à figura 3, em outra modalidade da presente invenção o cartucho de combustível 40 compreende um invólucro externo 42, e um revestimento de combustível 44 que contém um combustível e está disposto dentro do invólucro
35 externo 42. O invólucro externo 42 é preferivelmente rígido. O revestimento de combustível 44 é preferivelmente flexível

ou cedível. O espaço 46 é definido como sendo o espaço entre o invólucro externo 42 e o revestimento de combustível 44. O cartucho de combustível 40 compreende, ainda uma válvula de fechamento 50, que está em comunicação de fluido com o

5 revestimento de combustível 44. O revestimento de combustível 44 contém combustível 52, como metanol. A quantidade de combustível 52 dentro do revestimento de combustível 44 é menor do que a capacidade total do revestimento por uma quantidade predeterminada, por exemplo, aproximadamente 10%.

10 O espaço 54 representa a diferença em volume entre a capacidade aproximadamente total e capacidade.

Isso pode ser obtido por (1) enchimento do revestimento de combustível com o combustível até capacidade aproximadamente total e então retirar um volume

15 predeterminado, por exemplo, aproximadamente 10% ou alguma outra quantidade predeterminada do combustível a partir do revestimento de combustível, ou (2) compressão de um revestimento de combustível vazio até uma quantidade predeterminada, por exemplo, aproximadamente 90% menos do que

20 a capacidade total e enchimento desse volume restante com combustível. Por qualquer método, o revestimento de combustível é cheio menos do que a capacidade. Quando o acúmulo de pressão começa dentro do revestimento de combustível, há espaço para expansão sem causar tensão no

25 revestimento de combustível. Embora 10% sejam utilizados aqui como exemplo, qualquer percentagem de combustível pode ser retirada ou retida a partir do cartucho de combustível. A quantidade de combustível retirado pode ser baseada em parte na expansão térmica de combustível.

30 Várias outras técnicas podem ser utilizadas ao encher o revestimento de combustível 14 para minimizar a entrada de gases, como ar, no revestimento interno 14. Um tal método é encher o revestimento interno 14 com combustível 28, a seguir encher em excesso o revestimento interno 14 com um gás inerte

35 ou não reativo incluindo porém não limitado a argônio e nitrogênio. Esses gases pretendem encher substancialmente os

espaços vazios dentro do revestimento interno 14, e diminuirá a permeação de ar para dentro do revestimento interno 14.

Adicionalmente, é vantajoso em alguns casos criar uma contrapressão levemente aumentada ou vácuo de baixo nível dentro do revestimento interno 14. Essa contrapressão pode ser criada em uma variedade de modos diferentes. Após o revestimento interno 14 ser totalmente cheio, uma pequena quantidade de combustível é submetido a vácuo para fora para deformar o revestimento interno 14. Outro método de criar a leve contrapressão é aquecer o combustível antes de encher o revestimento interno 14 a partir de um tanque. O revestimento interno 14 é então cheio totalmente e vedado. À medida que o combustível no revestimento interno 14 resfria, contrai, desse modo fazendo com que o revestimento interno 14 comprima levemente.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, gás dissolvido no combustível é removido para minimizar acúmulo de pressão parcial durante uso. Com referência à figura 4A, é descrito um método de remover gases dissolvidos no combustível. Na etapa 60, gás inerte está em contato com o combustível, preferivelmente por percolação. Na etapa 62, o combustível desgaseificado é utilizado para encher o revestimento de combustível. O gás inerte apropriado inclui, porém não é limitado a argônio e hélio. Esse processo de desgaseificação do combustível pode ser realizado utilizando um sistema de pulverização de gás comumente utilizado em combinação com cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

Outro método de remover gases dissolvidos no combustível é descrito na figura 4B. Na etapa 64, gás inerte está percolando para dentro do combustível. Na etapa 66, o gás inerte é removido, preferivelmente por vacuuming o combustível. Opcionalmente, as etapas 64 e 66 podem ser repetidas em qualquer número de vezes, por exemplo, 2 a 10 vezes. Na etapa 68, o combustível desgaseificado é utilizado para encher o revestimento de combustível. O combustível

desgaseificado pode ser submetido a vácuo antes de ser transportado para o cartucho de combustível.

Outro método de remover gases dissolvidos no combustível é descrito na figura 4C. Na etapa 72, o combustível é filtrado com um dispositivo de filtração em linha. Na etapa 74, o combustível filtrado é utilizado para encher o revestimento de combustível. A tecnologia de separação recente pode extrair agora virtualmente todos os gases dissolvidos a partir da solução em um modo simples e acessível. Dispositivos de filtração em linha apropriados são disponíveis em Insight Process Solution em Hendersonville, Carolina do Norte.

Para desgaseificar o combustível após disposição dentro do revestimento interno 14, o sistema pode passar periodicamente o combustível através de um separador de gás-líquido. Como mostrado na figura 5, o cartucho 10 inclui um revestimento interno com duas metades, uma primeira válvula 18, similar à válvula 18 mostrada na figura 1, e uma segunda válvula de admissão 76. O cartucho 10 é conectado a uma primeira bomba 78, que extrai combustível a partir do revestimento interno 14. A primeira bomba 78 pode passar o combustível extraído para a célula de combustível, ou pode bombear o combustível extraído para um separador de gás 80 para purificação.

O separador de gás pode ser quaisquer separadores de gás-líquido conhecidos na técnica. Um exemplo de um separador de gás é uma membrana permeável a gás, impermeável a líquido. O combustível é passado através de um orifício contendo uma tal membrana, e o gás separado é sangrado, por exemplo, para a atmosfera enquanto o combustível é bombeado para a célula de combustível ou retornado ao revestimento interno 14 ou pode ser utilizado diretamente como combustível para a célula de combustível. Preferivelmente, essa membrana permite somente que ar ou outros gases saiam do cartucho, e impedem que líquidos saiam do cartucho. Tal membrana permeável a gás, impermeável a líquido é descrita no pedido '793, previamente

incorporada a título de referência, na patente US no. 3.508.708, intitulada "Electric cell with gás permeable vent stopper," expedida em 21 de abril de 1970, e na patente US no. 4.562.123 intitulada "Liquid fuel cell," expedida em 31
5 de dezembro de 1985. As revelações dessas referências são incorporadas aqui a título de referência na íntegra. Tais membranas podem ser feitas de politetrafluoroetileno (PTFE), náilon, poliamidas, polivinilideno, polipropileno, polietileno ou outra membrana polimérica. Uma membrana
10 microporosa de PTFE hidrofóbica comercialmente disponível pode ser obtida de W.L. Gore Associates, Inc. Gore-Tex® é uma membrana apropriada. Gore-Tex® é uma membrana microporosa contendo poros que são demasiadamente pequenos para passagem de líquido, porém são demasiadamente grandes para deixarem o
15 gás passar.

Separadores de gás-líquido mais complexos também são conhecidos na técnica. Para fins de exemplo somente, o separador de gás 80 é descrito aqui como similar a um separador de dióxido de carbono conhecido. Aqueles versados
20 na técnica relevante reconhecerão que outros separadores são também capazes de serem utilizados na presente invenção.

O separador de gás 80 inclui uma válvula de entrada 82, através da qual combustível impuro entra em uma câmara oca 81. Após entrar na câmara oca 61, o fluxo de fluido encontra
25 um gerador de vórtice 84, que faz com que o combustível gire dentro da câmara oca 81. À medida que o fluxo de fluido gira, o líquido no mesmo é forçado para as paredes internas da câmara oca 81. Qualquer gás dentro do fluxo de fluido se eleva para o topo da câmara oca 81 e é sangrado para a
30 atmosfera através da saída 86. Alternativamente, os vapores de gás que saem do separador de gás 80 através da saída 86 podem por sua vez, ser transferidos para uma câmara de mistura da célula de combustível, o loop de anódio da célula de combustível, ou um queimador catalítico. Para não
35 desperdiçar os vapores, os vapores de combustível podem ser condensados e reintroduzidos no revestimento interno 14. O

líquido no fluxo de fluido coleta na parte inferior da câmara
oca 81 e passa através de uma saída de líquido 88. O
combustível líquido desgaseificado é então bombeado através
de uma segunda bomba 90 de volta para dentro do revestimento
5 interno através da válvula de admissão 76.

As bombas utilizadas para mover combustível a partir do
cartucho 10 para a célula de combustível e/ou separador de
gás 80 podem ser qualquer bomba capaz de transportar fluido
na taxa desejada. Bombas apropriadas incluem, porém não são
10 limitadas a, bombas microeletromecânicas (MEMS), como aquelas
discutidas e reivindicadas no pedido de patente '793,
anteriormente incorporada a título de referência. A bomba
MEMS pode ser uma bomba de campo induzido ou uma bomba de
deslocamento de membrana. Uma bomba de campo induzido tem um
15 campo elétrico CA ou CC ou campo magnético aplicado ao
combustível/líquido para bombear o combustível/líquido.
Bombas de campo induzido apropriadas incluem, porém não são
limitadas a, bomba eletrohidrodinâmica, bomba
magnetohidrodinâmica e bomba eletro-osmótica. A bomba
20 eletrohidrodinâmica e uma bomba eletro-osmótica podem ser
utilizadas juntas. Uma bomba de deslocamento de membrana
compreende uma membrana e uma força é aplicada na membrana
fazendo com que a membrana se mova ou vibre para bombear o
combustível. Bombas de deslocamento de membrana apropriadas
25 incluem, porém não são limitadas a, bomba eletrostática,
bomba piezoelétrica e bomba termopneumática. A bomba MEMS
controla a velocidade do fluxo de combustível e inverte o
fluxo, bem como pára o fluxo.

Em outra modalidade, o revestimento 14 pode ter uma
30 válvula de alívio 92 similar à válvula de alívio 24 como
mostrado na figura 1 disposta no mesmo para liberar pressão
quando a pressão interna do revestimento 14 atinge um nível
predeterminado. A válvula de alívio 92 pode ser utilizada
para sangrar vapores que se acumulam dentro do revestimento
35 interno 14. Preferivelmente, a válvula de alívio 92 inclui
uma membrana que permite a transmissão de substâncias

gasosas, porém não líquidas. Membranas apropriadas são discutidas acima e incluem materiais comercialmente disponíveis como Gore-Tex®. Os vapores sangrados a partir do revestimento interno 14 são sangrados até um ponto exterior 5 do revestimento interno 14, por exemplo até o espaço 20 entre o revestimento interno 14 e o invólucro 12 ou para a atmosfera. A válvula de alívio 92 pode ser selecionada para abrir quando a pressão interna do revestimento 14 excede a pressão no espaço 20 por uma pressão predeterminada, por exemplo, maior do que aproximadamente 0,14 kgf/cm². 10 Alternativamente, a válvula de alívio 92 pode ser substituída por uma membrana permeável a gás, impermeável a líquido de modo que gás ou vapores possam sair do revestimento 14 sempre que o gás estiver em contato com as membranas e sempre que 15 sua pressão for mais elevada do que a pressão no espaço 20. A membrana impermeável a líquido, permeável a gás pode ser posicionada em um ou mais locais em qualquer lugar no revestimento 14 e pode ocupar até 50% ou mais do revestimento. Membranas apropriadas são descritas no pedido 20 '793 co-pendente, anteriormente incorporado a título de referência.

Embora seja evidente que as modalidades ilustrativas da invenção descritas aqui atendam os objetivos da presente invenção, é reconhecido que inúmeras modificações e outras 25 modalidades podem ser elaboradas por aqueles versados na técnica. Adicionalmente, característica(s) e/ou elemento(s) a partir de qualquer modalidade podem ser utilizados individualmente ou em combinação com outra(s) modalidade(s). Portanto, será entendido que as reivindicações apenas 30 pretendem cobrir todas essas modificações e modalidades, que seriam compreendidas no espírito e escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Fonte de combustível conectável a uma célula de combustível, **caracterizada** pelo fato de compreender:

um invólucro externo; e

5 um recipiente interno de combustível contendo combustível para a célula de combustível, em que um espaço entre o invólucro externo e o recipiente interno de combustível é cheio de um gás para controlar a pressão do recipiente interno de combustível, em que o gás é um elemento
10 selecionado do grupo que consiste em hélio, néon, argônio, xenônio, radônio, nitrogênio, e dióxido de carbono, onde o gás rompe o gradiente de ar a partir da atmosfera para o recipiente interno de combustível.

2. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
15 1, **caracterizada** pelo fato de que o gás é pressurizado.

3. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
1, **caracterizada** pelo fato de compreender ainda uma válvula de retenção no invólucro externo para regular a quantidade de gás no espaço entre o invólucro externo e o recipiente de
20 combustível interno.

4. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
3, **caracterizada** pelo fato de compreender ainda uma vedação removível que cobre a válvula de retenção.

5. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
25 1, **caracterizada** pelo fato de que a fonte de combustível é vedada por uma embalagem externa.

6. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
5, **caracterizada** pelo fato de que um espaço entre a embalagem externa e a fonte de combustível é cheio de um gás, onde o
30 gás é um membro selecionado do grupo que consiste em hélio, néon, argônio, criptônio, xenônio, radônio, nitrogênio e dióxido de carbono.

7. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
5, **caracterizada** pelo fato de que o espaço entre a embalagem
35 externa e o cartucho de combustível é submetido a vácuo.

8. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação

1, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo é rígido.

9. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o recipiente interno de
5 combustível é deformável.

10. Método para encher fonte de combustível, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

(i) fornecer um combustível para a fonte de combustível,
e

10 (ii) desgaseificar o combustível para remover o gás dissolvido.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda a etapa de (iii) encher a fonte de combustível com o combustível
15 desgaseificado.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda a etapa de (iii) retornar o combustível desgaseificado para a fonte de combustível.

20 13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (ii) compreende a etapa de contatar o combustível com um gás inerte.

25 14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda a etapa de (iv) remover gás inerte a partir do combustível após a etapa (ii).

15. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (ii) compreende a etapa de percolar gás inerte através do combustível.

30 16. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (iv) compreende a etapa de vacuuming o gás a partir do combustível.

17. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de compreender a etapa de passar o combustível através de um gerador de vórtice.

35 18. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (ii) compreende a

etapa de filtrar o combustível.

19. Cartucho de combustível conectável a uma célula de combustível, **caracterizado** pelo fato de compreender:

um invólucro externo;

5 um recipiente de combustível interno disposto no interior do invólucro externo, em que o recipiente interno de combustível contém combustível para a célula de combustível;

uma saída de combustível para transferir combustível para a célula de combustível; e

10 um elemento de sangria de gás disposto no recipiente interno de combustível para sangrar vapores a partir do interior do recipiente interno de combustível para um ponto exterior ao recipiente interno de combustível.

20. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que o elemento de sangria de gás compreende uma válvula de retenção.

21. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de que uma membrana cobre uma abertura da válvula de retenção.

20 22. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato de que a membrana é permeável a gás e impermeável a líquido.

23. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de que o elemento de sangria de gás compreende uma membrana permeável a gás e impermeável a líquido.

24. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que os vapores são sangrados para a atmosfera.

30 25. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que o recipiente interno de combustível é deformável.

26. Cartucho de combustível conectável a uma célula de combustível, **caracterizado** pelo fato de compreender:

35 um invólucro externo;

um recipiente interno de combustível disposto no

interior do invólucro externo, em que o recipiente interno de combustível contém um combustível líquido para a célula de combustível;

uma saída de combustível para transferir combustível
5 para a célula de combustível; e

um separador disposto entre a saída de combustível e uma bomba de célula de combustível, em que o separador isola vapores a partir do combustível líquido.

27. Cartucho de combustível, de acordo com a
10 reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que o separador compreende uma membrana disposta dentro de um conector ligando a válvula de combustível e a bomba de célula de combustível.

28. Cartucho de combustível, de acordo com a
15 reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que o separador compreende:

um recipiente principal, o recipiente incluindo um topo, uma parte inferior, e uma cavidade interna, um tubo de admissão conectado de forma fluida ao recipiente principal,
20 um gerador de vórtice disposto dentro da cavidade interna, um tubo de saída de vapor, conectado de forma fluida ao recipiente principal próximo ao topo, e um dreno de combustível líquido, conectado de forma fluida ao recipiente principal em ou próximo à parte inferior.

29. Cartucho de combustível, de acordo com a
25 reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que os vapores são sangrados para a atmosfera.

30. Cartucho de combustível, de acordo com a
30 reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que os vapores são transferidos para uma câmara de mistura da célula de combustível.

31. Cartucho de combustível, de acordo com a
35 reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que os vapores são transferidos para um loop de anódio da célula de combustível.

32. Cartucho de combustível, de acordo com a

reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que os vapores são transferidos para um queimador catalítico.

33. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que os vapores
5 são transferidos para um condensador, cujo condensador liquefaz novamente os vapores em combustível líquido.

34. Cartucho de combustível, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que o separador compreende um gerador de vórtice.

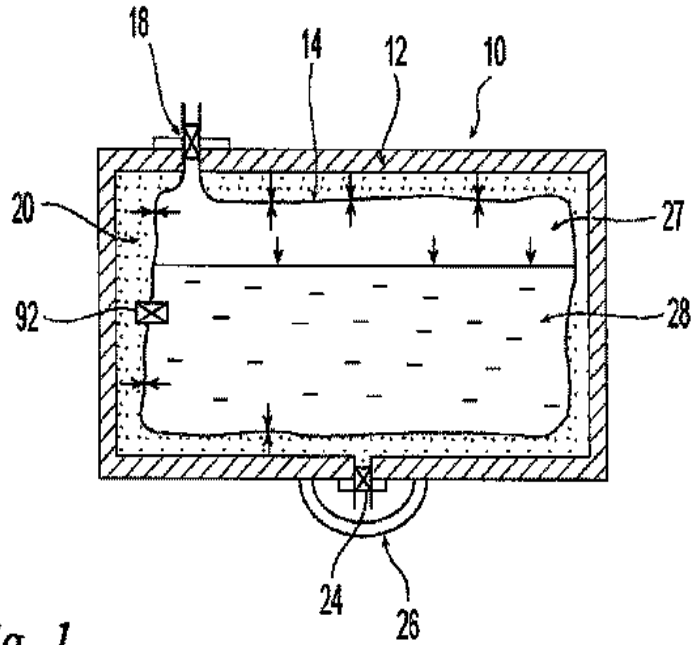


Fig. 1

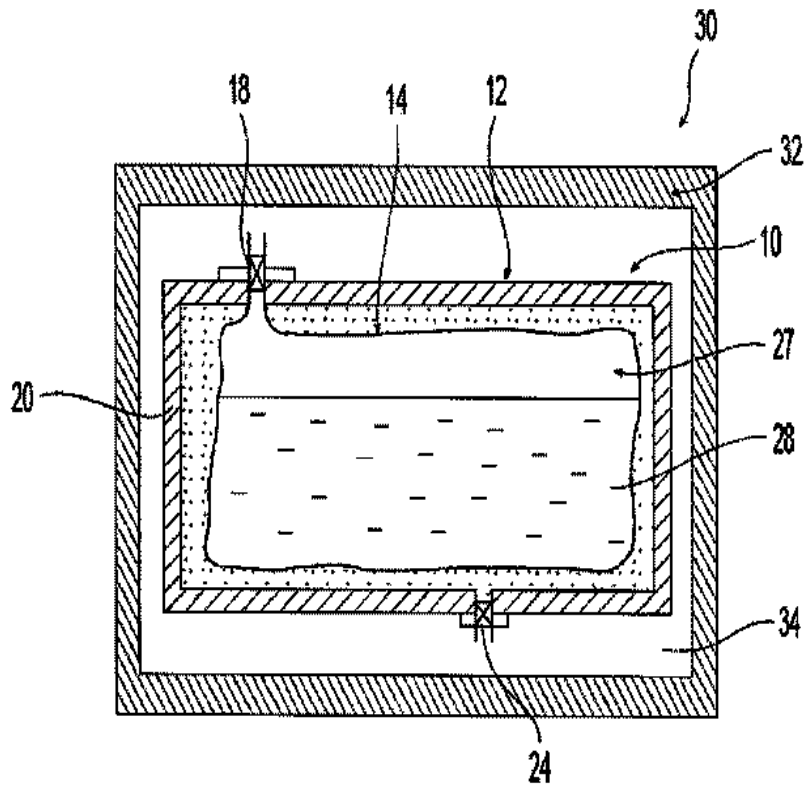


Fig. 2

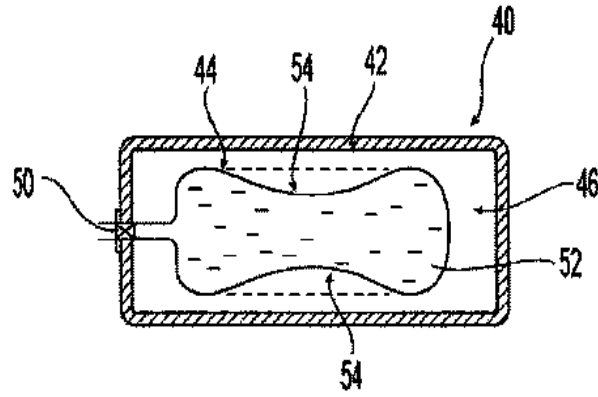


Fig. 3

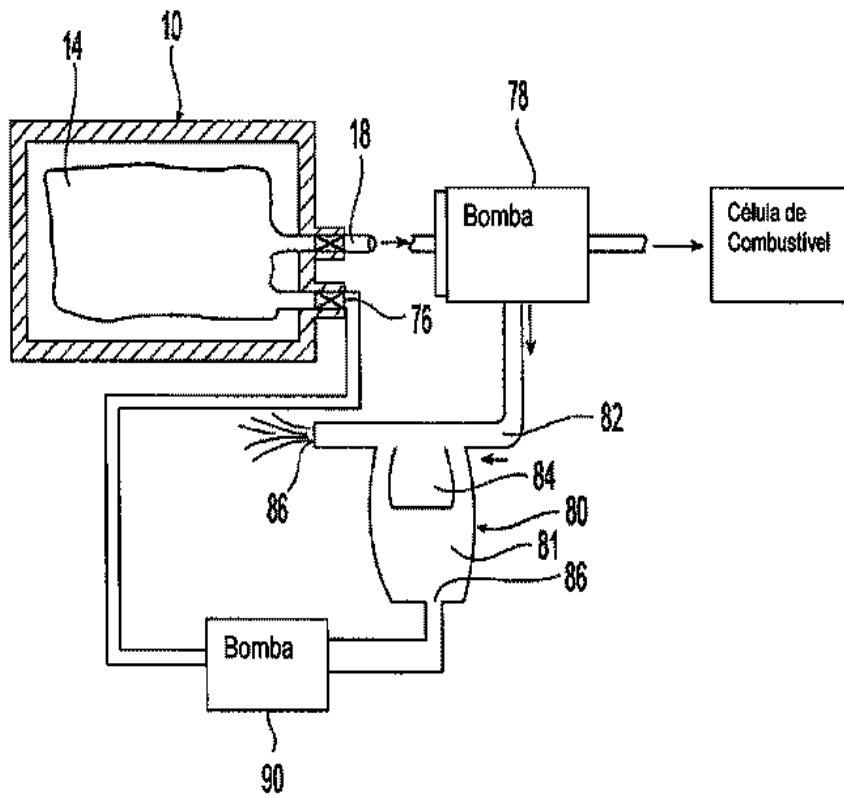


Fig. 5

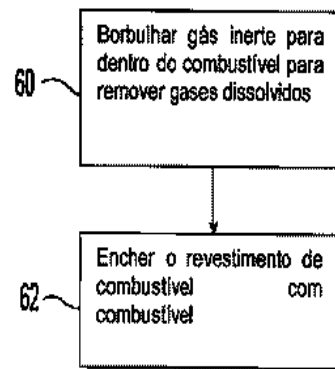


Fig. 4A

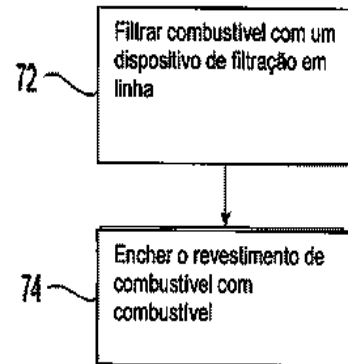


Fig. 4C

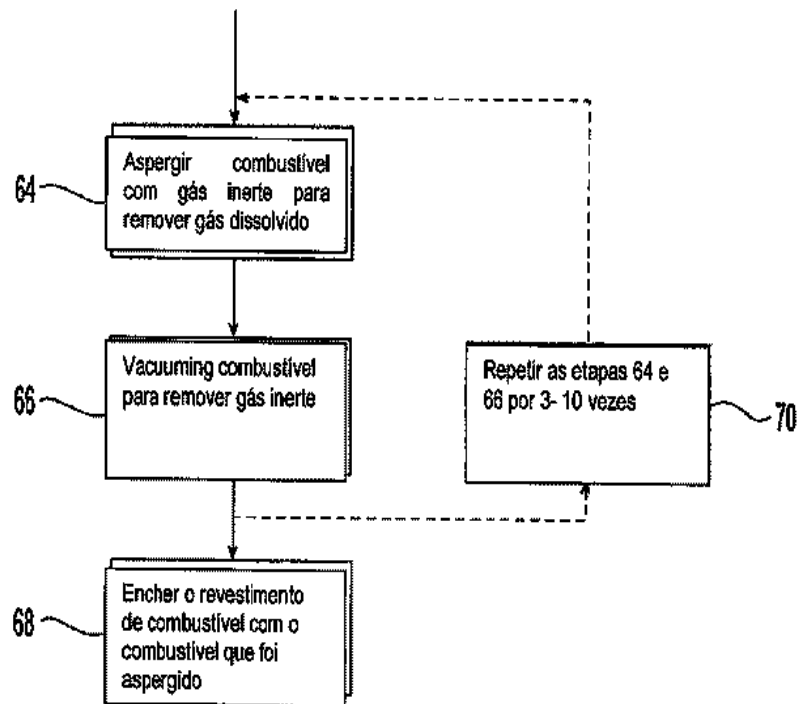
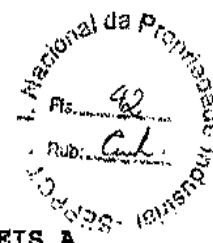


Fig. 4B



**FONTE DE COMBUSTÍVEL E CARTUCHO DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEIS A
UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA ENCHER FONTE DE
COMBUSTÍVEL**

A presente invenção refere-se a um cartucho de
5 combustível (10) com um recipiente de combustível interno
deformável (14) conectável a uma célula de combustível. A
pressão no recipiente interno de combustível é controlada.