

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 98 478

REQUERENTE: CRICKET S.A., francesa, com sede em 105,
Avenue du 8 mai 1945-BP 116, 69142 Rillieux
La Pape, França

EPÍGRAFE: "Meios de armazenagem de um combustível normal-
mente gasoso, na fase líquida"

INVENTORES: René Frigiere

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França em 30 de Julho de 1990 sob o nº 90 10219.



PATENTE Nº. 98 478

"Meios de armazenagem de um combustível
normalmente gasoso, na fase líquida"

para que

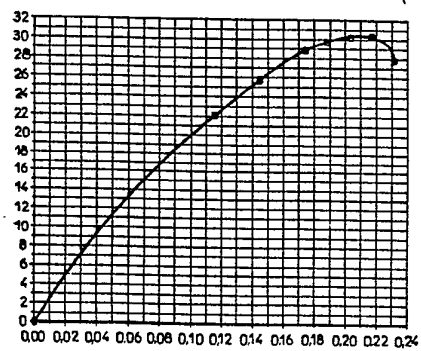
CRICKET S.A., pretende obter privilégio
de invenção em Portugal

RESUMO

O presente invento refere-se a meios de armazenagem de um combustível normalmente gasoso, na fase líquida, sendo estes meios do tipo constituído por um recinto (3), munido com um orifício (5), formando um reservatório, integrados no corpo do aparelho destinado a consumir este gás ou formados num cartucho (2) amovível e adaptável a este aparelho, contendo este recinto (3) que está munido com um órgão (8, 8a, 8b) de abertura e fecho deste orifício (5), um corpo adsorvente (4) em relação aos hidrocarbonetos.

Por um lado, o recinto (3) está munido com um redutor de pressão (6, 6a, 6b) situado a montante do seu orifício (5), e por outro lado, o corpo adsorvente contido no recinto (3) é um corpo pulverulento pertencendo à família dos corpos de grande superfície específica, quer dizer superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, combinada com uma grande porosidade, quer dizer 80%.

FIG.2



MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a meios de armazenagem de um combustível normalmente gasoso, na fase líquida.

Numerosos aparelhos tais como isqueiros, esquentadores, radiadores, ferros de frisar e outros similares, utilizam a combustão de um combustível, normalmente gasoso, armazenado na fase líquida num recinto, formando um reservatório, estando este recinto disposto quer no corpo do aparelho, no qual ele está integrado, quando este aparelho é do tipo de deitar fora, como é muitas vezes o caso dos isqueiros, quer numa peça independente, adaptável e amovível, constituindo um cartucho intermutável.

Os reservatórios ou cartuchos actualmente comercializados contêm um gás de petróleo liquefeito sob pressão, no estado livre, e estão equipados com um dispositivo de evaporação e de expansão, para a libertação do combustível na forma gasosa, à sua pressão de utilização e com o débito requerido. Naturalmente, estes dispositivos de evaporação e de expansão aumentam consideravelmente o preço de custo dos reservatórios ou dos cartuchos.

Através do documento FR-A-897 877, ficou conhecido um processo de armazenagem e de utilização de um gás liquefeito, por meio de um suporte adsorvente escolhido convenientemente, e que produzirá imediatamente a expansão até uma pressão muito próxima da pressão de utilização. Este processo deveria suprimir a necessidade do emprego de redutores, devendo ser suficiente uma simples condução de pequena secção combinada com uma torneira ou válvula de obturação para o comando da distribuição do gás expandido. Na prática, este processo parece nunca ter sido realizado por aparelhos, que consomem um combustível unicamente na fase gasosa, a partir da fase líquida armazenada no reservatório, num suporte adsorvente, sem a utilização de nenhum órgão auxiliar de controlo do débito. Para uma produção em massa de produtos que devem assegurar um débito de gás relativamente preciso, esta solução é irrealizável.



-3-

É preciso notar, por outro lado, que a armazenagem de um gás de petróleo liquefeito nos materiais adsorventes citados nesta patente, isto é o algodão, a turfa, o feltro, o carvão, a terra de infusórios, os silicatos, as espumas metálicas, os materiais celulósicos e nos seus derivados e nos sais metálicos, ou em qualquer outro tipo de material adsorvente actualmente conhecido, nunca fez baixar a pressão de armazenagem, como indicado pelo inventor. Além do mais, devido ao facto dos raios de curvatura dos meniscos do condensado, no interior de uma material com poros de dimensão muito pequena, a tensão do vapor de gás condensável pode ser inferior numa certa percentagem, pela lei de Kelvin à baseada no equilíbrio mecânico de uma interface líquido-vapor dada pela lei de Laplace. Consequentemente, não é de esperar qualquer vantagem ao nível das características mecânicas do reservatório.

Pelo documento FR-B-73 36495, é proposto, para a armazenagem de um gás de petróleo liquefeito, uma substância adsorvente que permite combinar a retenção do líquido por adsorção capilar e a sua libertação, sob forma gasosa, directamente à pressão de utilização, sem utilizar meios intermédios de regulação e expansão. Para uma produção em massa de produtos, que devem assegurar um débito de gás relativamente preciso é, também aí, difícil controlar a regulação sem esguichos ou salpicos, devidos à presença de pequenas gotas de líquido, qualquer que seja a posição do reservatório e qualquer que seja o débito desejado do combustível gasoso. Além do mais, as forças de retenção do líquido devem ser suficientemente elevadas, para poderem libertar o combustível no estado gasoso, com o débito pretendido, geralmente fraco, (da ordem de alguns gramas por hora) sem utilizar meios de expansão ou de regulação.

Por outro lado, o corpo adsorvente escolhido é, quer fibroso, quer do tipo de espuma com células abertas, como as espumas de poliuretano ou de poliisopreno. Nos dois casos, trata-se de produtos de manipulação delicada para a sua inserção no reservatório, visto que a taxa de compressão destes corpos adsorventes tem uma grande importância para a retenção do



-4-

combustível e, portanto, para o bom funcionamento do produto. Além do mais, o volume de butano adsorvido é relativamente fraco e varia de 53% a 80% do volume disponível, para uma compressão ótima do adsorvente equivalente a uma percentagem elevada de material adsorvente, que varia de 15% a 34% do volume de adsorvente relativamente ao volume do reservatório.

Existem igualmente reservatórios de gás de petróleo liquefeito, que utilizam matérias fibrosas, que permitem um certo grau de retenção por capilaridade, mas estes dispositivos são incapazes de assegurar uma retenção total do líquido e são necessários meios mecânicos anexos, para assegurar uma regulação do débito, evitando ao mesmo tempo os fenómenos de salpico.

Através do documento DE-A-2.039.370, ficou conhecido um dispositivo para produzir uma corrente de gás sob pressão, compreendendo um recinto, isolado de modo estanque do ar, equipado com uma válvula de escape, contendo um gás liquefeito sob pressão, repartido num suporte pulverulento e adsorvente ou absorvente, em que o suporte está contido numa bolsa, impermeável para o suporte, bem como para o adsorvente formado pelo suporte e o gás liquefeito, mas que é, contudo, permeável à fase gasosa emitida pela vaporização do gás liquefeito e que está alojada no recinto estanque ao ar.

Neste dispositivo, a bolsa especial, contendo o produto adsorvente pulverulento, é apresentada como tendo um papel de elemento filtrante, assegurando a retenção não somente dos grãos de pó, que formam o adsorvente, durante a evaporação do gás liquefeito, durante a utilização do dispositivo, mas também dos grãos do suporte adsorvente pulverulento antes da sua introdução no recinto estanque ao ar do dispositivo.

Se o segundo papel desta bolsa é bem real, qualquer que seja a aplicação do dispositivo, o seu primeiro papel não é considerável, a não ser para certas aplicações e, especialmente, ele é considerável para uma aplicação de dispositivo acendedor ou queimador de gás, isto é, no caso em que o gás liquefeito é um



combustível. Com efeito, numa tal aplicação é indispensável, para que a chama seja estável, que o débito de combustível, na fase gasosa seja constante.

Ora, não apenas a porosidade da bolsa é indeterminada, está mesmo previsto que ela possa rasgar-se, mas, além disso, a superfície útil é também indeterminada. Esta bolsa não pode pois, em qualquer caso, desempenhar o papel do redutor de pressão, indispensável para uma tal aplicação.

O presente invento refere-se a meios de armazenagem de um combustível, normalmente gasoso, na fase líquida, que tenham, ao mesmo tempo, um custo menos elevado e um funcionamento mais fiável que os actualmente conhecidos.

Para este fim, nos meios de armazenagem a que ele se refere e que são deste último tipo, por um lado, o recinto está munido com um redutor de pressão e por outro lado, o corpo adsorvente que ele suporta é um corpo pulverulento, pertencendo à família dos corpos de grande superfície específica, isto é, superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, combinado com uma grande porosidade, isto é da ordem de 80% ou superior.

Os corpos de grande superfície específica podem ser classificados em três categorias.

1. Os corpos com grande superfície específica exterior, provenientes de um elevado grau de divisão, que se traduz pela acção de um grande número de forças interfaciais; estes corpos são representados, por exemplo, pela fuligem.

2. Os corpos de grande superfície específica interior, devido à sua fragmentação interior e da sua estrutura capilar; as forças que actuam são as mesmas que as que estão activas à superfície exterior dos corpos da classe precedente; estes corpos são representados, por exemplo, pelos carvões activos, os geles de ácido salicílico e os óxidos metálicos.

3. Os corpos de estrutura porosa, que têm um certa superfície interior e, no caso vertente, a faculdade de inchar nos solventes, isto é dilatar a sua estrutura e aumentar a sua superfície interior. Diferenciando-se dos corpos das duas primeiras categorias acima mencionadas, estes corpos possuem não apenas forças interfaciais, mas também o poder de desprender e prender iões; eles são representados, por exemplo, pelos permutadores de iões naturais e sintéticos.

Por fora dos corpos pertencentes a estas três grandes categorias, existem corpos ditos intermédios, que se podem situar entre a primeira e a segunda categorias, como as terras descorantes, e os corpos que se podem situar entre a segunda e a terceira categoria, como os carvões ácidos.

De acordo com uma forma de execução preferida do invento, o corpo adsorvente pulverulento, contido no recinto de armazenagem de gás liquefeito, é constituído por um produto que apresenta, ao mesmo tempo, uma grande superfície específica exterior, uma grande superfície específica interior, uma estrutura porosa, excepcionalmente grande, uma estrutura granulométrica muito fina e uma composição química, que apresenta uma boa compatibilidade com o combustível a armazenar, para beneficiar, para além dos fenómenos de adsorção física e de condensação capilar, os fenómenos de adsorção química ou químio-sorção para a retenção do combustível líquido, com uma estrutura geométrica interna, permitindo uma utilização óptima do espaço intergranular pelos fenómenos de adsorção e de condensação capilar.

Um corpo adsorvente, que convém perfeitamente para esta aplicação é um silicato de cálcio.

Segundo uma primeira forma de execução do invento, este silicato de cálcio é obtido a partir de diatomite, ou terra de diatomite, ou de diatomáceas, ou terra de infusórios, ou "kieselgur", que são esqueletos siliciosos sedimentares que se encontram em grande quantidade por toda a terra, nas camadas jurássicas e do cretácio superior.

De acordo com uma variante de execução do invento, o silicato de cálcio é obtido a partir de riolite, rochas vulcânicas vítreas que, após expansão devida à presença de água, por calcinação e esmagamento, dá uma matéria denominada perlite expandida.

De preferência, este corpo pulverulento recebe, em autoclave, a uma pressão de 5 a 6 bar, a uma temperatura da ordem de 160°C e durante cerca de 20 minutos, um tratamento na presença de calor, para otimizar a sua actividade superficial. Este corpo possui então um bom compromisso entre as características de superfície específica, de porosidade, de granulometria, de composição química, sendo ainda relativamente barato, devido à sua disponibilidade na superfície da terra e à relativa simplicidade do seu processo de fabrico.

Por outro lado, o seu carácter pulverulento ou granuloso facilita as operações de dosagem e de enchimento dos recintos de armazenagem de combustível na fase líquida.

Este corpo adsorvente apresenta uma grande superfície específica natural interior e exterior, da ordem de $100\text{ m}^2/\text{g}$, uma porosidade interior muito grande, da ordem de 80 a 96% e uma granulometria tal que 95% do peso desta terra possui uma granulometria compreendida entre 20 e 30 micron.

Nestas condições, o raio equivalente de permeação é suficientemente pequeno, inferior a 10^{-8} m , para aumentar os fenómenos de condensação capilar.

Ainda de acordo com uma outra característica vantajosa do invento, o corpo adsorvente pulverulento é comprimido de modo a aumentar os fenómenos de condensação capilar. Pode-se obter assim um raio equivalente de permeação inferior a 10^{-8} m , de tal modo que a densidade deste corpo varia de 0,08 no estado não comprimido a 0,25 no estado comprimido.

A compressão ou taxa de compressão do corpo adsorvente



pulverulento é um factor importante, que permite aumentar a quantidade de combustível armazenado, por adsorção e condensação capilar. Com efeito, graças à forma relativamente aberta dos grãos que constituem este adsorvente pulverulento, o seu interpenetração por compressão aumenta a superfície específica interna, o que aumenta as zonas operacionais para a adsorção física e o número de sítios operacionais para a condensação capilar.

A figura 1 mostra, por uma curva, a variação da massa de combustível em função da massa do corpo adsorvente num volume de reservatório constante, sendo o combustível, neste exemplo isobutano.

A figura 2 do desenho anexo, que representa a curva da densidade do corpo adsorvente pulverulento, expressa em g/cm^3 , relativamente à quantidade de combustível armazenado, expressa em gramas. O exame desta curva mostra bem que a quantidade de combustível armazenado aumenta com a densidade do corpo adsorvente pulverulento, até um certo valor para além do qual esta quantidade diminui, a razão sendo que a diminuição dos espaços intergranulares é superior à diminuição do volume aparente.

No exemplo representado no desenho, a quantidade de combustível armazenado atinge o seu valor máximo para uma densidade do corpo adsorvente pulverulento compreendida entre 0,20 e 0,22.

A figura 3 mostra, visto em corte axial, um cartucho de acordo com o invento.

No interior do corpo cilíndrico 2, deste cartucho, está disposto um recinto 3, destinado a receber o corpo adsorvente pulverulento 4, que está, de preferência, comprimido até uma densidade da ordem de 0,21 e que, neste exemplo, é constituído por um pó fino branco e sem odor de silicato de cálcio.



Quando este pó não está comprimido, a sua densidade é da ordem de 0,08 e o seu peso por m^3 é então de 80 Kg. Quando ele está comprimido até uma densidade da ordem de 0,15, o seu peso por m^3 é da ordem de 150 Kg.

A sua composição, em percentagem de peso, é a seguinte:

SiO ₂	63 %
CaO	21 %
Fe ₂ O ₃	1 %
Al ₂ O ₃	8 %
MgO	0,5 %
Na ₂ O + K ₂ O	6 %

A dimensão última das partículas calculada a partir da análise de medidas fotográficas a raios X é da ordem de 0,02 a 0,07 micron. Contudo, estas partículas finas elementares estão aglomeradas entre elas e a análise granulométrica destes agregados deu os seguintes resultados exprimidos em percentagens do peso:

raio superior a 100 μm	3 %
raio compreendido entre 100 e 50 μm	2 %
raio compreendido entre 50 e 30 μm	3 %
raio compreendido entre 30 e 20 μm	66 %
raio compreendido entre 20 e 10 μm	13 %
raio inferior a 10 μm	13 %

A porosidade deste corpo pulverulento foi calculada em cerca de 80 %.

Como mostrado na figura 2, este cartucho apresenta um orifício axial de saída 5 a montante do qual está disposto um redutor de pressão 6 constituído por uma massa porosa 6a contida numa manga cilíndrica 6b fixada ao corpo 2 do cartucho, axialmente ao seu orifício de saída 5, no interior do recinto 3.



O redutor de pressão 6 pode ser previsto para abaixar a pressão do gás para o seu valor de utilização ou, especialmente se o recinto está disposto num cartucho amovível, a uma pressão superior à da utilização pelo aparelho ao qual é destinado este cartucho, estando o aparelho em questão ele próprio equipado com um redutor de pressão complementar.

Esta disposição apresenta a vantagem de permitir a utilização de um mesmo cartucho com aparelhos, que funcionam a pressões de gás diferentes; basta para isso que, por um lado, o redutor de pressão seja calculado para abaixar a pressão de gás para um valor, pelo menos, igual ao do aparelho que funciona à pressão de gás mais elevada, estando cada aparelho ele próprio equipado, se necessário, com um redutor de pressão complementar, que baixa a pressão de gás, obtida pelo redutor de pressão do cartucho, para um valor inferior correspondente ao de funcionamento deste aparelho.

Coaxialmente ao seu orifício de saída 5, o corpo 2 deste cartucho suporta, é coberto por um cárter de protecção 7, uma válvula de fecho 8 equipada com a sua junta de estanqueidade 8a e com a sua mola de retorno 8b. A haste de manobra 9 da válvula 8 é tubular de maneira a apresentar um canal 11 de saída de gás que comunica, com o interior do cárter 7, pelos orifícios 12.

A haste tubular 9 de manobra da válvula 8 é destinada a ser ligada, de maneira em si conhecida, quer por um tubo prolongando o canal 11 até ao queimador do aparelho ao qual este cartucho é destinado, quer directamente a este queimador.

REIVINDICAÇÕES

1 - Meios de armazenagem de um combustível normalmente gasoso, na fase líquida, do tipo constituído por um recinto (3), munido com um orifício (5), formando um reservatório, integrados no corpo do aparelho destinado a consumir este gás ou formados num cartucho (2) amovível e adaptável a este aparelho, contendo este recinto (3) que está munido com um órgão (8, 8a, 8b) de abertura e fecho deste orifício (5), um corpo adsorvente (4) em relação aos hidrocarbonetos, caracterizado por, por um lado, o recinto (3) estar munido com um redutor de pressão (6, 6a, 6b) situado a montante do seu orifício (5), e por outro lado, o corpo adsorvente contido no recinto (3) ser um corpo pulverulento pertencendo à família dos corpos de grande superfície específica, quer dizer superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, combinada com uma grande porosidade, quer dizer na ordem de 80% ou superior.

2 - Meios, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por o corpo adsorvente pulverulento (4) contido no recinto (3) de armazenagem de gás liquefeito ser constituído por um produto que apresenta ao mesmo tempo uma grande superfície específica exterior, uma grande superfície interior, uma estrutura porosa, excepcionalmente grande, uma estrutura granulométrica muito fina e uma composição química apresentando uma boa compatibilidade com o combustível a armazenar, a fim de beneficiar, para além dos fenómenos de adsorção química ou químio-sorção para a retenção do combustível líquido, com uma estrutura geométrica interna permitindo uma utilização óptica do espaço intergranular pelos fenómenos de adsorção e de condensação capilar.

3 - Meios, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por o corpo adsorvente pulverulento (4) ser um silicato de cálcio.

4 - Meios, de acordo com a reivindicação 3, caracterizados por o silicato de cálcio ser obtido a partir de diatomite ou terra de diatomite ou de diatomáceas, ou terra de infusórios ou "kieselgur", que são esqueletos siliciosos sedimentares que se en-

contram em grande quantidade nas camadas jurássicas e do cretácio superior.

5 - Meios, de acordo com a reivindicação 3, caracterizados por o silicato cálcio ser obtido a partir de riolite, rochas vulcânicas vítreas que, após expansão devida à presença de água por calcinação e esmagamento, dá uma matéria denominada perlite expandida.

6 - Meios, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizados por o silicato de cálcio ser tratado em autoclave na presença de cal a fim de otimizar a sua actividade superficial.

7 - Meios, de acordo com a reivindicação 6, caracterizados por o tratamento em autoclave ser realizado sob uma pressão de 5 000 a 6 000 kPa e a uma temperatura da ordem dos 160°C e durante cerca de 1 200s.

8 - Meios, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 7, caracterizados por o corpo adsorvente pulverulento possuir uma granulometria tal que 95% em peso desta terra possui uma granulometria inferior a 30µm enquanto que 66% em peso possui uma granulometria compreendida entre 20 e 30µm, de modo que o raio equivalente de permeamtria é da ordem de 10^{-8} m.

9 - Meios, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizados por o corpo adsorvente pulverulento (4) é medido no interior do recinto (3), até apresentar uma densidade superior a 0,15 e, de preferência, superior a 0,20.

10 - Meios, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizados por o redutor de pressão (6) ser determinado de modo a baixar a pressão do gás fornecido pelo corpo adsorvente (4) no recinto (3) para o valor de utilização deste gás.

11 - Meios, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizados por, quando o recinto está disposto num cartucho amovível, adaptável a qualquer um de vários aparelhos funcio-

72 917

PM/cca CAS 36

-13-

nando a pressões de gás diferentes, o redutor de pressão (6) ser determinado de modo a fornecer um caudal de gás sob pressão, pelo menos, igual ao valor da pressão de funcionamento do aparelho exigindo a pressão mais elevada, estando cada aparelho equipado com um redutor de pressão complementar que reduz a pressão do gás para o seu valor de funcionamento.

Lisboa, 29. JUL 1991

Por CRICKET S.A.

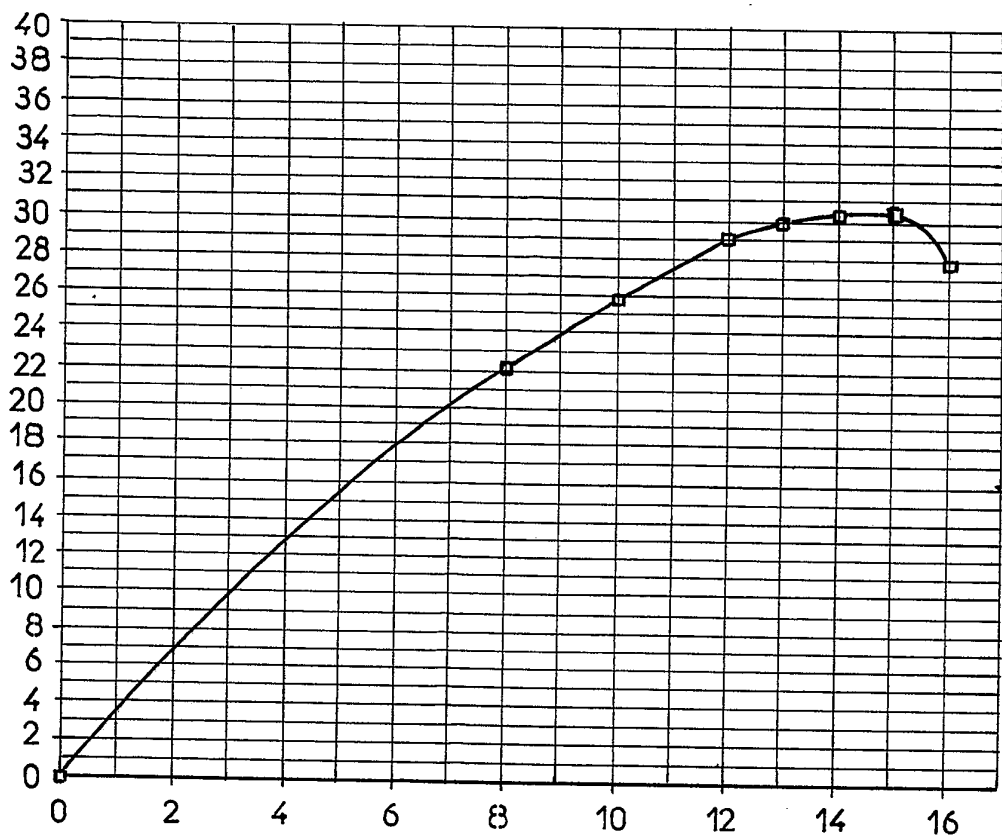
- O AGENTE OFICIAL -



1/2

[Handwritten signature]

FIG.1



[Handwritten signature]

FIG.3

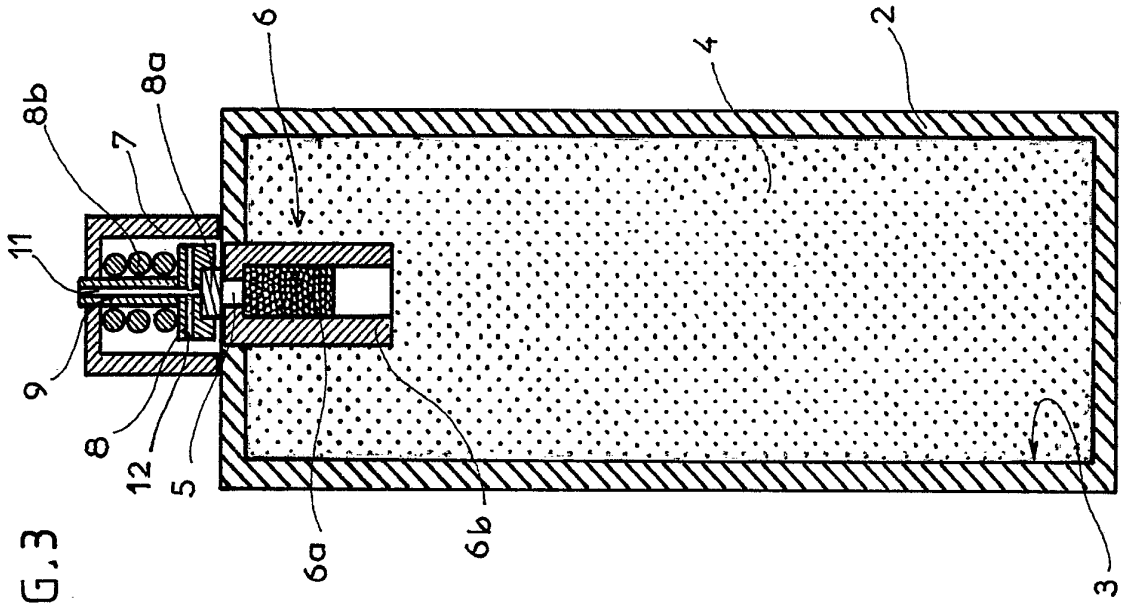


FIG.2

