



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0820138-2 B1



(22) Data do Depósito: 09/12/2008

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: RESERVATÓRIO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

(51) Int.Cl.: F17C 1/00; F17C 11/00.

(30) Prioridade Unionista: 10/12/2007 FR 07 59690.

(73) Titular(es): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.); UNIVERSITE JOSEPH FOURIER.

(72) Inventor(es): PATRICIA DE RANGO; ALBIN CHAISE; DANIEL FRUCHART; PHILIPPE MARTY; SALVATORE MIRAGLIA.

(86) Pedido PCT: PCT FR2008052252 de 09/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/080975 de 02/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/06/2010

(57) Resumo: RESERVATÓRIO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO Este reservatório é do tipo compreendendo um recipiente (4) para conter hidrogênio, e hidreto metálico disposto no interior do recipiente. De acordo com um aspecto da invenção, ele compreende pelo menos um corpo sólido (6) formado de um material compactado compreendendo hidreto metálico e uma matriz. Aplicação notadamente para reservatórios de motor de combustão interna ou para célula de combustível, em particular para veículos automotivos, assim como qualquer aplicação estacionária ou móvel utilizando o hidrogênio.

“RESERVATÓRIO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO”

[0001] A presente invenção refere-se um reservatório de armazenamento de hidrogênio sob a forma de hidreto metálico, do tipo compreendendo um contentor para conter hidrogênio, e o hidreto metálico disposto no interior do contentor.

[0002] Um reservatório do tipo acima citado pode ser utilizado para a alimentação de hidrogênio de uma pilha de combustível ou um motor térmico.

[0003] WO 2007/011476A2 descreve um reservatório de armazenamento de hidrogênio compreendendo um contentor tubular no interior do qual são dispostas células, cada célula sendo composta de uma pluralidade de pequenos recipientes na forma de setor, cada recipiente contendo pó de hidreto metálico.

[0004] Um objetivo da invenção é fornecer um reservatório de armazenamento de hidrogênio sob a forma de hidreto metálico permitindo o armazenamento de um volume de hidrogênio grande, com velocidades de carga e de descarga satisfatórias.

[0005] Para esse efeito, a invenção propõe um reservatório de armazenamento de hidrogênio do tipo acima citado, caracterizado em que ele compreende pelo menos um corpo sólido formado de um material compactado compreendendo hidreto metálico e uma matriz.

[0006] De acordo com outros modos de realização, o reservatório compreende uma ou várias das características seguintes, tomada (s) separadamente ou de acordo com todas as combinações tecnicamente possíveis:

- a matriz é formada de grafite expandido, preferivelmente grafite natural expandido;
- o hidreto metálico é um hidreto de magnésio ou liga de magnésio;
- o reservatório compreende uma pluralidade de corpos sólidos empilhados dentro do contentor ao longo de uma direção de empilhamento;
- o ou cada corpo sólido apresenta a forma de uma pastilha e é mantido dentro do contentor de forma a dispor um espaço anular entre superfície interna lateral do contentor e o ou cada corpo sólido;
- o reservatório compreende um trocador de calor tendo pelo menos uma canalização para um fluido caloportador, que se estende no interior do

contentor;

- a canalização se estende através de corpos sólidos;
- o reservatório compreende placas metálicas enfiadas sobre a canalização em alternância com os corpos sólidos;
- o reservatório compreende espaçadores anulares enfiados sobre a canalização em alternância com as placas metálicas, o ou cada corpo sólido sendo enfiado sobre um espaçador;
- a canalização compreende um conduto de alimentação e um conduto de evacuação de um fluido caloportador sensivelmente coaxiais;
- a canalização compreende um tubo externo e um tubo interno se estendendo no interior do tubo externo, o tubo interno definindo um dentre o conduto de alimentação e o conduto de evacuação do fluido caloportador, e o tubo externo definindo com o tubo interno o outro entre o conduto de alimentação e o conduto de evacuação;
- o conduto de alimentação comunica-se com o conduto de evacuação por intermédio de orifícios divididos ao longo do tubo interno;
- o conduto de evacuação é anular e cerca o conduto de alimentação.
- este reservatório compreende elementos de aquecimento dos corpos sólidos;
- e cada elemento de aquecimento se estende através dos vários corpos sólidos; e
- os elementos de aquecimento são resistências elétricas;
- os corpos sólidos são mantidos mutuamente espaçados ao longo do eixo de empilhamento, com um espaço de circulação de gases entre os mesmos;
- o ou cada corpo sólido compreende entre 15% e 25% em massa de grafite expandido, notadamente cerca de 20% em massa de grafite expandido; e
- o ou cada corpo sólido compreende entre 1 e 10% em massa de grafite expandido, notadamente entre 5% e 10% em massa de grafite

expandido.

[0007] A invenção e as suas vantagens serão compreendidas melhor na leitura do da seguinte descrição, dada unicamente a título de exemplo, e feita com referência aos desenhos anexos, em que:

- a figura 1 é uma vista esquemática em corte longitudinal de um reservatório de hidrogênio que compreende pastilhas de material compósito compactado;
- a figura 2 é uma vista aumentada da zona II da figura 1;
- a figura 3 é um gráfico ilustrando a densidade e a porosidade de pastilhas de material compósito compactado, em função da pressão de compactação;
- a figura 4 é uma vista esquemática de um banco de medida de condutividade térmica de acordo com o princípio da barra dividida;
- a figura 5 é um gráfico ilustrando medidas de condutividades térmicas efetuadas sobre pastilhas de material compósito compactado;
- a figura 6 é um gráfico ilustrando a curva de equilíbrio entre o magnésio (Mg) e o hidreto de magnésio (MgH_2) em função da temperatura e da pressão;
- figuras 7 a 10 são gráficos ilustrando testes comparativos de carga de hidrogênio de reservatórios de armazenamento de hidrogênio sob a forma de hidreto metálico; e
- a figura 11 é uma vista análoga à da figura 2, ilustrando um reservatório de hidrogênio de acordo com outro modo de realização.

[0008] A figura 1 ilustra um reservatório 2 de acordo com a invenção de armazenamento de hidrogênio sob a forma de hidreto metálico.

[0009] Este reservatório 2 compreende um contentor 4 para hidrogênio, definindo um volume interno 5, e uma pluralidade de pastilhas 6 de armazenamento de hidrogênio sob a forma de hidreto metálico, dispostas no interior do contentor 4.

[0010] O contentor 4 é tubular. Ele compreende um tubo 8 de eixo longitudinal L, fechado em uma extremidade longitudinal por uma tampa fixa 10, soldada sobre o

tubo 8, e na extremidade longitudinal oposta por uma tampa amovível 12. O tubo 8 possui uma seção transversal circular.

[0011] A tampa amovível 12 é, por exemplo, aparafusada sobre um anel 14 de fixação soldado à extremidade do tubo 8 e prolongando o tubo 8 radialmente para o exterior. O anel 14 é munido de orifícios 16 para a passagem de órgãos de fixação, tais como cavilhas 18. O contentor 4 compreende uma pluralidade de cavilhas 18 repartidos em redor do eixo L.

[0012] O reservatório 2 compreende um conduto 20 de circulação de hidrogênio atravessando a tampa amovível 12 de modo estanque. Ele permite ligar o volume 5 a uma fonte de alimentação de hidrogênio, ou uma unidade consumidora de hidrogênio, como uma pilha de combustível ou um motor térmico.

[0013] Cada pastilha 6 apresenta-se sob a forma de corpo sólido realizado de um material compósito compactado compreendendo hidreto de magnésio e uma matriz formada de grafite expandido, preferivelmente de grafite natural expandido (GNE). O material compósito e o seu método de fabricação serão descritos em maiores detalhes em seguida.

[0014] Cada pastilha 6 possui um contorno periférico correspondendo sensivelmente à seção do tubo 8, aqui circular. As pastilhas 6 são alinhadas e empilhadas de acordo com o eixo L no interior do reservatório 4.

[0015] Cada pastilha 6 apresenta um diâmetro externo sensivelmente inferior ao diâmetro interno do tubo 8. Resulta que o reservatório 2 apresenta um espaço 22 anular disposto entre as pastilhas 6 e a superfície interna lateral 23 do tubo 8, e que se estende ao longo do eixo L sobre o comprimento do empilhamento de pastilhas 6.

[0016] O reservatório 2 compreende um trocador de calor 24 que se estende no interior do contentor 4, para aquecer e/ou resfriar as pastilhas 6 por troca de calor com um fluido caloportador circulando dentro do trocador de calor 24.

[0017] O trocador de calor 24 compreende uma canalização 25 de fluido caloportador que se estende axialmente ao centro do contentor 4, ao longo do eixo L.

[0018] A canalização 25 compreende um tubo externo 26 e um tubo interno 28 coaxiais. O tubo interno 28 define um conduto central 30 de canalização do fluido

caloportador. O tubo externo 26 cerca o tubo interno 28 e delimita com este um conduto anular 31 de canalização do fluido caloportador cercando o conduto central 30.

[0019] A parede do tubo interno 28 compreende orifícios 32 (Figura 2) divididos ao longo do tubo interno 28 para a circulação do fluido caloportador entre o conduto anular 31 e o conduto central 30.

[0020] A canalização 25 compreende em uma extremidade um tampão 33 (Figura 1) de fechamento do tubo externo 26 e do tubo interno 28.

[0021] A extremidade oposta da canalização 25 atravessa a tampa amovível 12 de modo estanque, e é munida de uma ponteira 34 para ligar o conduto central 30 e o conduto anular 31 a um circuito (não representado) de fluido caloportador.

[0022] O conduto central 30 e o conduto anular 31 são ligados ao circuito de modo que o conduto central 30 seja um conduto de alimentação, e o conduto anular 31 um conduto de evacuação. Em variante, o sentido de circulação do fluido caloportador é invertido.

[0023] As pastilhas 6 são furadas no seu centro. Elas são enfiadas sobre o tubo externo 26, sendo empilhadas ao longo do eixo L. Assim, a canalização 25 assegura a manutenção das pastilhas 6 no interior do contentor 4.

[0024] O tampão 33 compreende uma cavilha rosqueada 36. O reservatório 2 compreende um disco de apoio 37 e uma porca de aperto 38 aparafusada sobre a cavilha 36 para manter as pastilhas 6 ao longo do eixo L sobre a canalização 25.

[0025] Como representado sobre a figura 2, o trocador de calor 24 compreende placas 40 intercaladas em alternância entre as pastilhas 6.

[0026] Cada placa 40 apresenta a forma de um disco de contorno externo sensivelmente idêntico ao das pastilhas 6, e furado no seu centro. Cada placa 40 é enfiada sobre o tubo externo 26.

[0027] Cada placa 40 está em contato por sua borda interna com o tubo externo 26, e em contato por suas superfícies opostas com as pastilhas 6.

[0028] O trocador de calor 24 compreende espaçadores 42 anulares intercalados entre as placas 40 para manter seu afastamento. Cada pastilha 6 é enfiada sobre um

espaçador 42 ele mesmo enfiado sobre o tubo externo 26.

[0029] As placas 40 são destinadas a melhorar as trocas de calor entre o tubo externo 26 e as pastilhas 6 conduzindo o calor entre o tubo externo 26 e a periferia das pastilhas 6. Elas são, por exemplo, metálicas, preferivelmente de cobre.

[0030] As placas 40 e a canalização 25 formam uma armação de manutenção das pastilhas 6. Esta armação compreende uma pluralidade de intervalos anulares, cada intervalo sendo definido entre duas placas 40, e desembocando radialmente para o exterior no espaço 22.

[0031] O reservatório 2 compreende elementos de aquecimento 44 se estendendo através das pastilhas 6.

[0032] Cada elemento de aquecimento 44 apresenta-se sob forma de uma haste metálica se estendendo através de pastilhas 6. Cada elemento de aquecimento 44 atravessa a tampa amovível 12 de modo estanque para a sua conexão a um circuito de alimentação elétrico (não representado) para a produção de calor dentro do contentor 4 por dissipação de calor por efeito Joule.

[0033] Em um processo de fabricação do reservatório 2, produz-se uma pluralidade de pastilhas 6, fixa-se a canalização 25 e os elementos de aquecimento 44 sobre a tampa amovível 12, enfia-se as pastilhas 6, os espaçadores 42 e as placas 40 sobre o tubo externo 26 da canalização 25, insere-se o conjunto no interior do tubo 8, depois se fixa a tampa amovível 12 sobre o anel 16.

[0034] O reservatório 2 assim obtido contém inicialmente hidrogênio sob a forma de hidreto de magnésio.

[0035] Como indicado previamente, cada pastilha 6 apresenta-se sob forma de um corpo sólido formado de um material compósito compactado compreendendo hidreto de magnésio e uma matriz (ou “esqueleto”) formada de grafite expandido, preferivelmente grafite natural expandido (GNE).

[0036] O material é qualificado de “compósito” devido à utilização combinada de um hidreto metálico e uma matriz, aqui de GNE.

[0037] O material compósito é destinado a armazenar hidrogênio por absorção sob a forma de hidreto de magnésio e liberar hidrogênio por dessorção. A dessorção

de hidrogênio provoca o aparecimento de magnésio não hidreto no material compósito. Na sequência da descrição, por razões de simplificação, “hidreto de magnésio” designa o hidreto de magnésio e uma eventual fração de magnésio não hidreto de material compósito.

[0038] No âmbito da invenção, “compactado” designa um material cuja massa por volume é significativamente superior à das matérias primas divididas respectivos que o compõem, aqui o hidreto de magnésio e o GNE. A massa por volume do material compósito é superior em pelo menos 100%, e poderá atingir 400%, da das matérias primas divididas.

[0039] De acordo com um processo de fabricação das pastilhas 6, o material compósito é obtido por compactação de uma mistura de pó de hidreto de magnésio (MgH_2) e partículas de GNE.

[0040] O pó de hidreto de magnésio apresenta preferivelmente uma granulometria compreendida entre 1 e 10 μm .

[0041] A mistura dos pós é realizada de maneira convencional, por exemplo, em um misturador, a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

[0042] A compactação da mistura de pós é realizada preferivelmente por compressão uniaxial, por exemplo, em formadora de pastilhas.

[0043] Preferivelmente, a mistura e a compactação são realizadas sob atmosfera controlada, notadamente para evitar a oxidação da pó de hidreto de magnésio, que é pirofórico.

[0044] A pressão exercida quando da compactação é escolhida notadamente em função da porosidade desejada no material compósito. A título indicativo, uma pressão da ordem de 1 t/cm² (10⁸Pa) revelou-se adequada para a obtenção de pastilhas apresentando uma porosidade da ordem de 0,3.

[0045] O gráfico da figura 3 ilustra a densidade e a porosidade de pastilhas de material compósito compactado obtidas de acordo com a invenção, para diferentes pressões de compactação.

[0046] A compactação aumenta a densidade por volume em hidreto metálico, e, portanto a capacidade por volume de armazenamento de hidrogênio. A compactação

aumenta também a condutividade térmica diminuindo os vazios no interior do material.

[0047] O GNE é uma forma de grafite modificada por tratamentos químicos e térmicos. O GNE é bom condutor de calor e melhora consequentemente a condutividade térmica do material compósito. A sua presença e a sua estrutura favorecem a coesão do material compósito. Resulta que o material compósito apresenta um comportamento mecânico muito bom que permite a usinagem das pastilhas, e facilitando a sua manipulação para a sua carga no reservatório.

[0048] Por outro lado, e de modo surpreendente, contrariamente a um pó de hidreto metálico, o material compósito não é pirofórico o que torna a sua manipulação mais certa e facilita notadamente a carga dos reservatórios.

[0049] Com vantagem, o pó de hidreto de magnésio utilizado para a mistura comporta menos de 10% em peso, preferivelmente menos de 5% em peso, de magnésio não hidretado. Com efeito, o pó será ainda mais estável frente ao ar se o hidreto de magnésio for perfeitamente hidretado.

[0050] Preferivelmente, antes da etapa de mistura, o pó de hidreto de magnésio é ativado, a fim de apresentar cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio mais favoráveis. Esta etapa de ativação é realizada, por exemplo, por co-trituração do hidreto de magnésio com um metal de transição ou uma liga de metais de transição, ou ainda um óxido de metal de transição, introduzido em proporções compreendidas entre 1 e 10% atômico em relação à mistura.

[0051] O termo “metal de transição” tal como foi utilizado aqui visa os elementos químicos possuindo, no estado atômico, uma sub-camada d parcialmente preenchida e que forma pelo menos um íon com uma sub-camada d parcialmente preenchida. São particularmente visados os metais de transição V, Nb, Ti, Cr e Mn.

[0052] Em um modo de realização particularmente preferido, o pó de hidreto de magnésio é ativado de acordo com os ensinamentos do pedido de patente francesa depositado sob o número FR 06 51478 e publicado sob o número FR 2.900.401 ou o do pedido internacional correspondente publicado sob o número WO 2007/125253A1, por co-trituração com uma liga de estrutura cúbica centrada compreendendo titânio, vanádio e quer o cromo quer o manganês, introduzido em proporções compreendidas

entre 1 e 10% atômico em relação à mistura.

[0053] As partículas de GNE apresentam-se vantajosamente sob a forma de vermículas de forma alongada, possuindo um diâmetro de aproximadamente 500 μm e um comprimento de alguns milímetros.

[0054] Sob o efeito de uma compactação uniaxial, as vermículas orientam-se sensivelmente perpendicularmente ao eixo de compressão. Isto confere ao material compósito um comportamento térmico fortemente anisotrópico, e favorece a condução do calor perpendicularmente ao eixo de compressão.

[0055] Com vantagem, as pastilhas 6 são obtidas por compactação uniaxial ao longo do seu eixo. Resulta que as vermículas são orientadas perpendicularmente ao eixo de cada pastilha 6, e que a condutividade térmica radial das pastilhas 6 é melhorada.

[0056] A condutividade térmica do material compósito depende da proporção de GNE no material compósito.

[0057] Medidas foram efetuadas sobre pastilhas preparadas com diferentes teores de GNE. As medidas foram efetuadas sobre um banco de medida em regime permanente convencional baseado no princípio da barra dividida, como ilustrado sobre a figura 4.

[0058] De acordo com este princípio, uma amostra 50 é posicionado entre duas peças padrões 52a, 52b e disposta entre duas camadas 53 de isolante térmico, o todo estando em contato de um lado e de outro com uma placa quente 54 e uma placa fria 55. Termopares 56 são inseridos nos padrões e a amostra a fim de assinalar a temperatura em diferentes lugares divididos entre as placas 54, 55.

[0059] Amostras foram recortadas nas pastilhas, ao longo do eixo da pastilha e perpendicularmente a este eixo, para medir a condutividade térmica axial e radial de cada pastilha.

[0060] Três composições de material compósito compreendendo 0%, 5% e 10% em peso de GNE foram testadas.

[0061] O gráfico da figura 6 ilustra as medidas de condutividade axial (em pontilhados) e radial (em traços cheios), em função da proporção em peso de GNE. A

temperatura média das amostras quando das medidas era da ordem de 30°C.

[0062] A condutividade térmica é sensivelmente proporcional à proporção de GNE. A condutividade térmica radial aumenta mais rapidamente com o teor em GNE que a condutividade térmica axial.

[0063] A capacidade mássica de absorção de hidrogênio do material compósito depende da proporção de magnésio no material compósito, o GNE não absorvendo a priori hidrogênio.

[0064] A proporção de GNE não é particularmente limitada. Ela é escolhida em função de um compromisso entre a condutividade térmica e a capacidade mássica de absorção de hidrogênio.

[0065] Um teor em GNE fraco, de aproximadamente 1 a 10% em peso em relação à composição final, permite já aumentar de modo significativo a condutividade térmica. Também, o material compósito compreende preferivelmente 5 a 10% em peso de GNE.

[0066] As cinéticas de absorção e de dessorção do hidrogênio não são afetadas de modo significativo pela conformação material.

[0067] Supõe-se que o material não contém ou muito pouco compostos resultando de uma reação química entre o hidreto de magnésio ativado e o GNE.

[0068] O material compósito é de fabricação facilitada. Ele usa matérias primas disponíveis, é pouco dispendioso e não necessita de um equipamento sofisticado para a sua realização e a sua conformação em pastilha.

[0069] Em funcionamento, descarrega-se hidrogênio do reservatório 2 por dessorção do hidrogênio do material compósito em condições de pressão e de temperatura adequadas, e carrega-se o hidrogênio no reservatório 2 por absorção do hidrogênio por magnésio do material compósito em condições de pressão e de temperatura adequadas.

[0070] A dessorção de hidrogênio do material compósito conduz à formação de magnésio metálico, disponível para uma absorção posterior do hidrogênio.

[0071] O gráfico da figura 6 ilustra a curva de equilíbrio entre magnésio (Mg) e hidreto de magnésio (MgH₂) em função da temperatura e da pressão.

[0072] A dessorção do hidrogênio pelo hidreto de magnésio é endotérmica, e interrompe-se espontaneamente em ausência de suprimento de calor. A absorção de hidrogênio por magnésio é exotérmica, e convém evacuar o calor para carregar o hidrogênio em um prazo razoável evitando que a reação interrompa-se espontaneamente.

[0073] Para carregar o reservatório 2 em hidrogênio ou extrair o hidrogênio, mantém-se a pressão de hidrogênio no interior do contentor 4 e a temperatura das pastilhas 6 nas faixas adequadas.

[0074] A temperatura das pastilhas 6 é ajustada através dos elementos aquecedores 44 e do trocador de calor 24. Os elementos aquecedores 44 são utilizados principalmente para suprir calor às pastilhas. O trocador de calor 24 é utilizado principalmente para evacuar calor, fazendo circular no interior do trocador de calor 24 um líquido em baixa temperatura. O trocador de calor 24 pode igualmente ser utilizado para suprir calor fazendo circular no interior do trocador de calor 24 um líquido em temperatura elevada.

[0075] Durante a carga e a descarga, o hidrogênio sai ou penetra nas pastilhas 6 pelas porosidades do material compósito.

[0076] A superfície de troca entre o hidrogênio e as pastilhas 6 é grande pelo fato de que ela situa-se na periferia de grande diâmetro das pastilhas 6. Em uma variante, para aumentar esta superfície de troca, existe um jogo axial entre cada pastilha 6 e cada placa 40, de modo que as trocas gasosas são efetuadas igualmente pelas superfícies opostas das pastilhas 6.

[0077] Testes comparativos cujos resultados são representados sobre as figuras 7 a 10, foram efetuados para ilustrar a melhoria dos desempenhos obtida com um reservatório de acordo com a invenção.

[0078] Um primeiro teste de carga de hidrogênio foi efetuado sobre um reservatório como o das figuras 1 e 2, compreendendo um contentor de 270 cm³, mas desprovido de trocador térmico e elementos aquecedores, cheio com 110 g de pó de hidreto de magnésio. O reservatório foi equipado com um medidor de fluxo e sondas de temperaturas.

[0079] Um segundo teste foi efetuado com o mesmo reservatório, cheio desta vez com pastilhas de 7 cm de diâmetro externo, cada pastilha compreendendo 5% em massa GNE, e 95% de pós de hidreto de magnésio, o conjunto das pastilhas representando uma massa total de 250 g e sempre desprovido de trocador térmico e elementos aquecedores internos.

[0080] Os dois testes foram efetuados após desidratação completa do hidreto de magnésio contido no reservatório, dispondo o reservatório em um forno para aquecer o reservatório a uma temperatura inicial de 300°C, depois colocando o reservatório sob pressão de 0,8 MPa de hidrogênio.

[0081] Os gráficos das figuras 7 e 8 ilustram o volume de hidrogênio carregado, a temperatura ao centro e a temperatura na periferia do reservatório para o primeiro teste (figura 7) e o segundo teste (figura 8).

[0082] O volume de hidrogênio absorvido pelas pastilhas é superior ao absorvido pelo pó: 170 NL contra 65 NL (Normo Litros).

[0083] Isto se deve ao fato de que a compactação das pastilhas aumenta a densidade por volume em hidreto metálico, e, portanto, a capacidade por volume de armazenamento de hidrogênio.

[0084] A velocidade de carga de hidrogênio é superior com as pastilhas, e isto quando a massa de magnésio e, portanto, a quantidade de calor a evacuar, é multiplicada por um fator superior a 2.

[0085] A comparação das temperaturas assinaladas ao centro e na periferia do contentor mostra que a temperatura é mais homogênea nas pastilhas que no pó.

[0086] Estes resultados mostram que o material compósito compactado permite melhorar a condutividade térmica e as capacidades por volumes de armazenamento de hidrogênio.

[0087] As figuras 9 e 10 ilustram os terceiros e quartos testes efetuados com a ajuda do mesmo reservatório, equipado esta vez com o trocador térmico e os elementos aquecedores. O reservatório está assim de acordo com o das figuras 1 e 2.

[0088] Os terceiros e quartos testes foram efetuados a partir de condições

diferentes. As condições iniciais do terceiro teste (figura 9) são: temperatura 300°C, e pressão 1 MPa. As condições iniciais do quarto teste (figura 10) são temperatura 220°C, e pressão 1,6 MPa.

[0089] A carga é mais rápida a partir de 220°C.

[0090] Comparando com o segundo teste, nota-se, além disso, que a carga é muito mais rápida com o trocador de calor. Isto considera o fato que a reação hidretação do magnésio é muito exotérmica, e que em ausência de uma evacuação eficaz do calor, as condições de equilíbrio são atingidas muito rapidamente. A cinética de reação torna-se muito lenta e conduz a um prazo de carga muito longo. A reação pode mesmo interromper-se espontaneamente nas partes do reservatório as menos bem resfriadas.

[0091] A comparação do primeiro teste com os terceiros e quartos testes mostra um volume de absorção maior no segundo teste. Isto se deve unicamente ao fato da quantidade de hidreto de magnésio ser maior no segundo teste devido à ausência de trocador de calor que ocupa uma parte do volume do reservatório.

[0092] A condutividade térmica melhorada das pastilhas 6 facilita o ajuste da temperatura das pastilhas 6, o que permite manter as pastilhas em condições de temperatura favoráveis a cargas e descargas de hidrogênio rápidas.

[0093] Por outro lado, a presença do trocador de calor facilita a manutenção das pastilhas em condições mais favoráveis para a carga do reservatório de hidrogênio.

[0094] Além disso, a disposição das pastilhas 6 no reservatório 2 permite uma pulverização eficaz. O espaço anular 22 entre as pastilhas 6 permite uma boa circulação e uma boa distribuição do hidrogênio, com uma superfície de contato grande com as pastilhas 6. O jogo anular que resulta entre as pastilhas 6 e a superfície interna lateral do contentor 4 autoriza uma dilatação das pastilhas quando das cargas e descargas sucessivas do reservatório.

[0095] O bom comportamento mecânico das pastilhas 6 não é alterado pela repetição de ciclos de carga e descarga do reservatório 2.

[0096] A figura 11 é uma vista análoga à da figura 2, ilustrando um reservatório de acordo com outro modo de realização. As referências numéricas aos elementos

semelhantes aos do primeiro modo de realização foram conservadas.

[0097] O reservatório 2 do segundo modo de realização distingue-se do primeiro modo de realização pelo fato de que o trocador de calor 24 é desprovido de placas metálicas intercaladas entre as pastilhas 6.

[0098] As pastilhas 6 são enfiadas diretamente sobre o tubo externo 26 da canalização 25 do trocador de calor 24 sendo mantidas espaçadas umas das outras por espaçadores 60 tubulares intercalados entre as pastilhas 6 e permitindo manter um espaço anular 62 livre para a circulação dos gases entre cada par de pastilhas 6 adjacentes.

[0099] As pastilhas 6 possuem um teor em GNE de cerca de 20% em peso em relação à composição final.

[0100] O aumento do teor em GNE em até cerca de 20% permite aumentar a condutividade térmica das pastilhas 6, e assim compensar a ausência de placas metálicas de troca de calor intercaladas entre as pastilhas 6.

[0101] A supressão das placas metálicas permite limitar o custo do reservatório e o seu peso. Isto permite igualmente evitar uma reação do metal constituindo as placas com o magnésio. O cobre de placas de cobre poderia reagir a termo com o magnésio para formar um composto $MgCu$.

[0102] O reservatório da figura 11 possui uma capacidade gravimétrica de hidrogênio, isto é, a massa de hidrogênio armazenável no reservatório comparada com o peso das pastilhas 6, aumentada em relação à do reservatório da figura 2, isto é, a massa de hidrogênio armazenável no reservatório comparada com o peso das pastilhas 6 acrescentado ao das placas metálicas.

[0103] Medidas efetuadas sobre os reservatórios das figuras 2 e 11 mostraram uma capacidade gravimétrica de 2,9% em massa de hidrogênio para o reservatório da figura 2, contra uma capacidade gravimétrica de 4,88% em massa de hidrogênio para o reservatório da figura 11.

[0104] A manutenção de um afastamento entre as pastilhas 6 permite obter uma superfície de troca grande entre as pastilhas 6 e o hidrogênio, o que permite obter velocidades de carga/descarga de hidrogênio satisfatórias.

[0105] Medidas efetuadas de maneira análoga às do quarto teste mostraram que uma configuração de reservatório sem placas metálicas, mas com uma proporção de GNE aumentada a cerca de 20% em peso nas pastilhas 6 permite obter velocidades de carga/descarga de hidrogênio e uma quantidade de hidrogênio armazenada da mesma ordem que para o reservatório do primeiro modo de realização, com placas metálicas, e com uma proporção de GNE de cerca de 5% em peso nas pastilhas 6.

[0106] A proporção de GNE das pastilhas 6 está compreendida entre 15% e 25%, notadamente cerca de 20%, para permitir um armazenamento grande de hidrogênio favorecendo ao mesmo tempo as trocas térmicas.

[0107] Em uma variante, as pastilhas 6 não são espaçadas, ou são substituídas por um único corpo sólido monobloco.

[0108] A invenção é aplicável notadamente aos reservatórios para motor de combustão interna ou para pilha de combustível, em particular em veículos automóveis, e mais geralmente para qualquer aplicação estacionária ou móvel.

REIVINDICAÇÕES

1. Reservatório de armazenamento de hidrogênio sob a forma de hidreto metálico, do tipo compreendendo um recipiente (4) para conter o hidrogênio, e hidreto metálico disposto no interior do recipiente

caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um corpo sólido (6) formado de um material compactado compreendendo hidreto metálico e uma matriz.

2. Reservatório de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matriz é formada de grafite expandido, preferivelmente grafite natural expandido.

3. Reservatório de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o hidreto metálico é um hidreto de magnésio ou de liga de magnésio.

4. Reservatório de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de compreender uma pluralidade de corpos sólidos (6) empilhados no interior do recipiente (4) ao longo de uma direção de empilhamento (L).

5. Reservatório de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o ou cada corpo sólido (6) apresenta a forma de uma pastilha.

6. Reservatório de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o ou cada corpo sólido (6) é mantido no interior do recipiente (4) de modo a dispor um espaço anular (22) entre a superfície interna lateral (23) do recipiente (4) e o ou cada corpo sólido (6).

7. Reservatório de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de compreender um trocador de calor (24) compreendendo pelo menos uma canalização (25) para um fluido de transferência de calor, se estendendo no interior do recipiente (4).

8. Reservatório de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a canalização (25) se estende através de corpos sólidos (6).

9. Reservatório de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de compreender placas (40) metálicas inseridas sobre a canalização (25) em alternância

com os corpos sólidos (6).

10. Reservatório de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que as conexões anulares (42) enfiadas sobre a canalização (25) em alternância com as placas metálicas (40), o ou cada corpo sólido (6) sendo enfiado por uma conexão (42).

11. Reservatório de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, caracterizado pelo fato de que a canalização (25) compreende um conduto de alimentação (30) e um conduto de evacuação (31) de um fluido de transferência de calor sensivelmente coaxiais.

12. Reservatório de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a canalização (25) compreende um tubo externo (26) e um tubo interno (28) se estendendo ao interior do tubo externo, o tubo interno (28) definindo um do conduto de alimentação e do conduto de evacuação do fluido de transferência de calor, e o tubo externo (26) definindo com o tubo interno outro dentre o conduto de alimentação e o conduto de evacuação.

13. Reservatório de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o conduto de alimentação se comunica com o conduto de evacuação por intermédio de orifícios (32) divididos ao longo do tubo interno (28).

14. Reservatório de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o conduto de evacuação (31) é anular e envolve o conduto de alimentação (30).

15. Reservatório de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de compreender elementos de aquecimento (44) de corpos sólidos (6).

16. Reservatório de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que cada elemento de aquecimento (44) se estende através de vários corpos sólidos (6).

17. Reservatório de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que os elementos de aquecimento (44) são resistências elétricas.

18. Reservatório de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato

de que os corpos sólidos (6) são mantidos mutuamente espaçados ao longo do eixo de empilhamento, com espaços (62) de circulação de gás entre os mesmos.

19. Reservatório de acordo com as reivindicações 2 e 18, caracterizado pelo fato de que o ou cada corpo sólido compreende entre 15% e 25% em massa de grafite expandido, notadamente cerca de 20% em massa de grafite expandido.

20. Reservatório de acordo com as reivindicações 2 e 9, caracterizado pelo fato de que o ou cada corpo sólido compreende entre 1 % e 10 % em massa de grafite expandido, notadamente entre 5 e 10% em massa de grafite expandido.

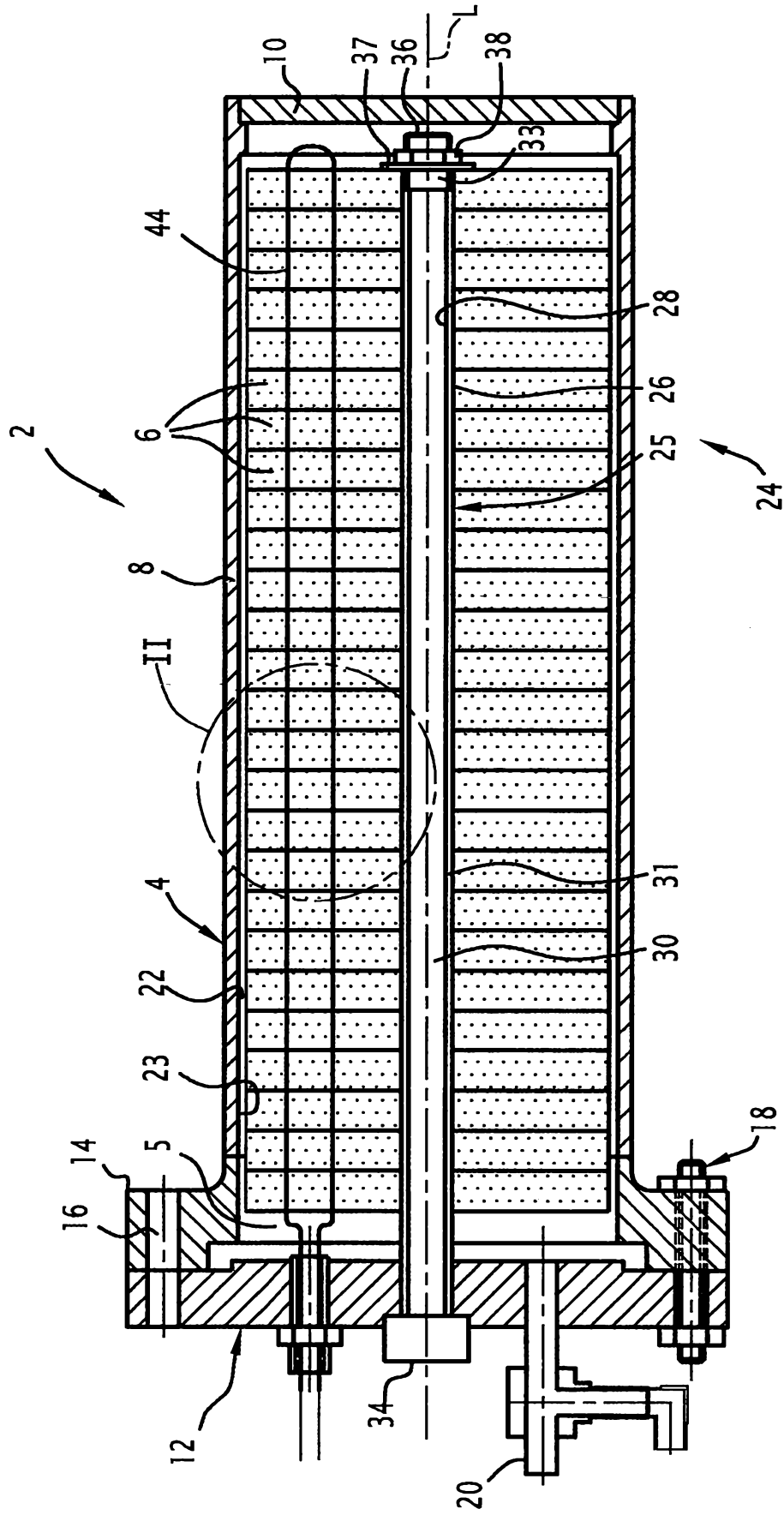
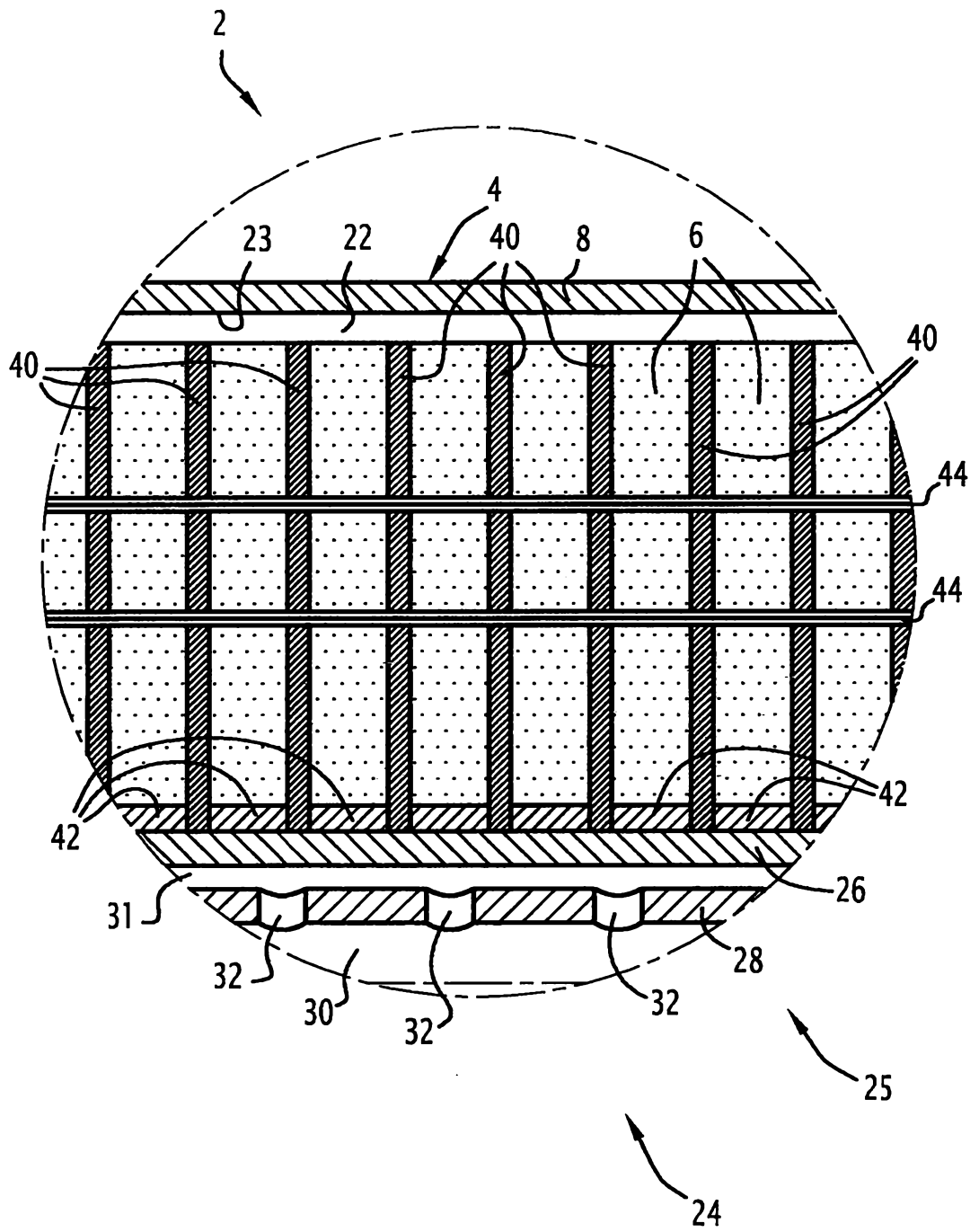
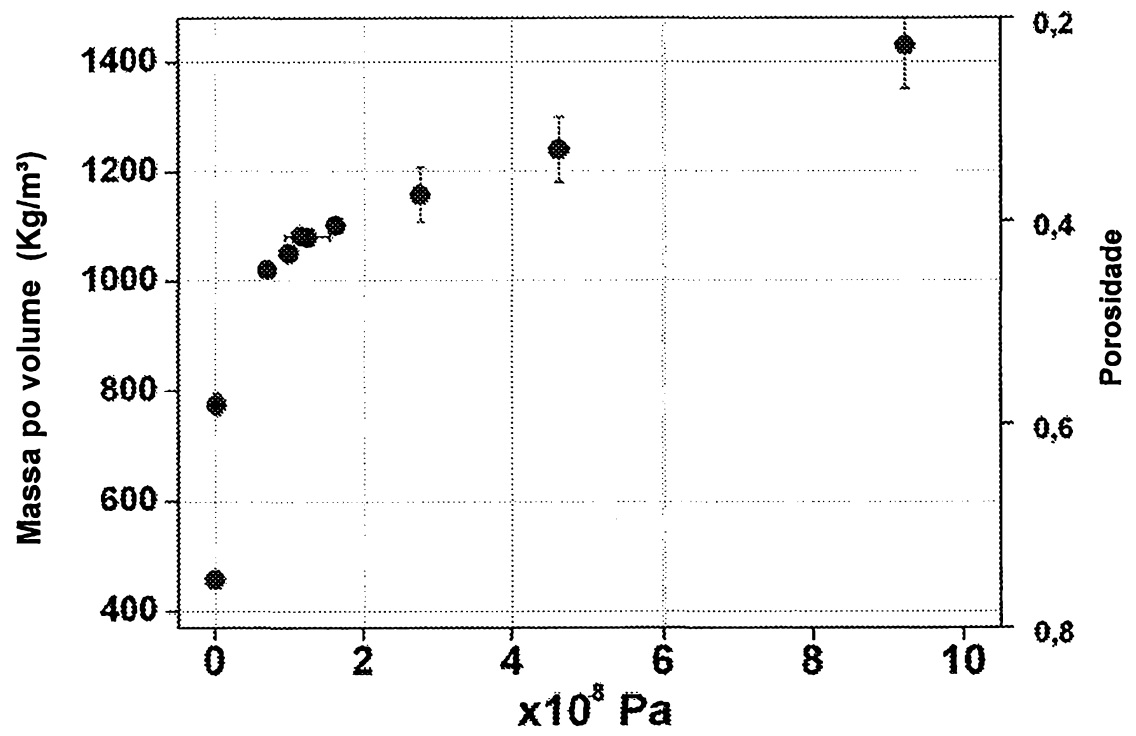
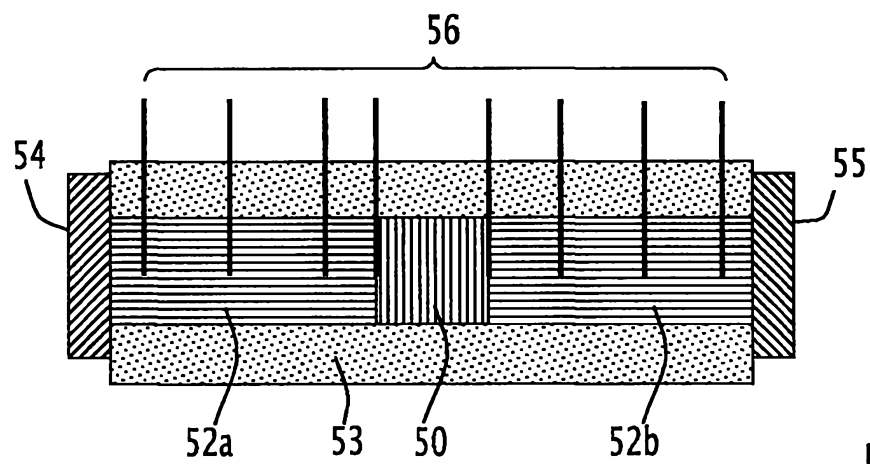
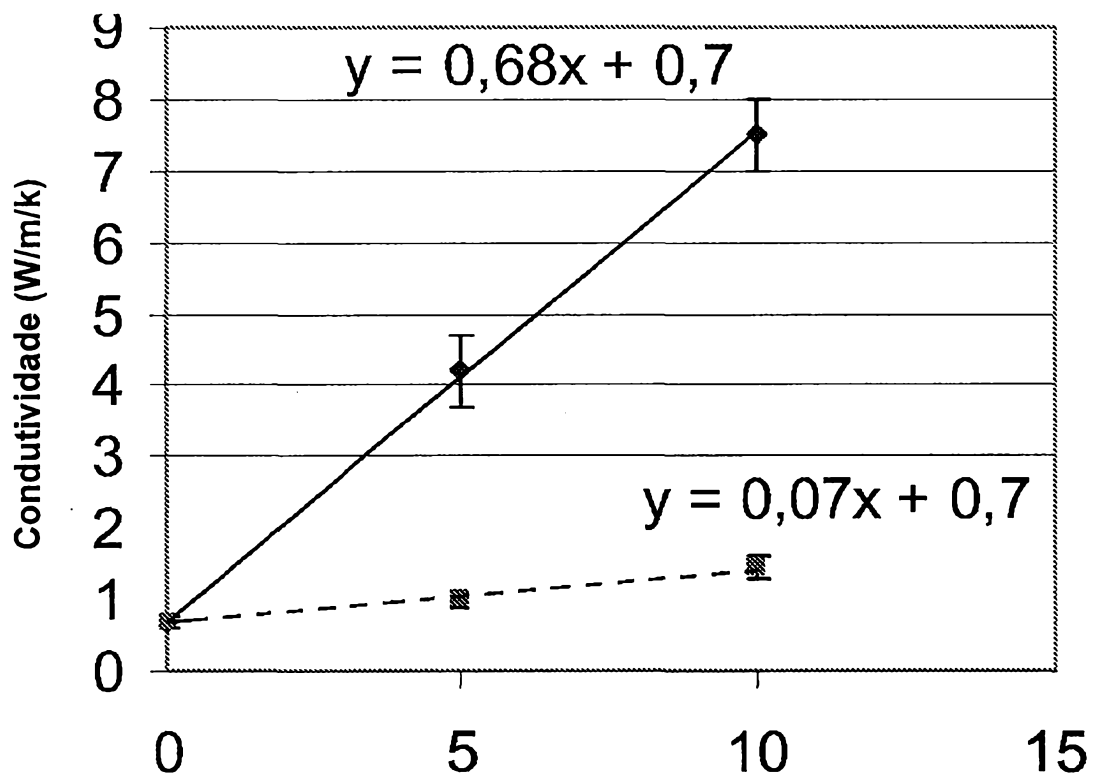
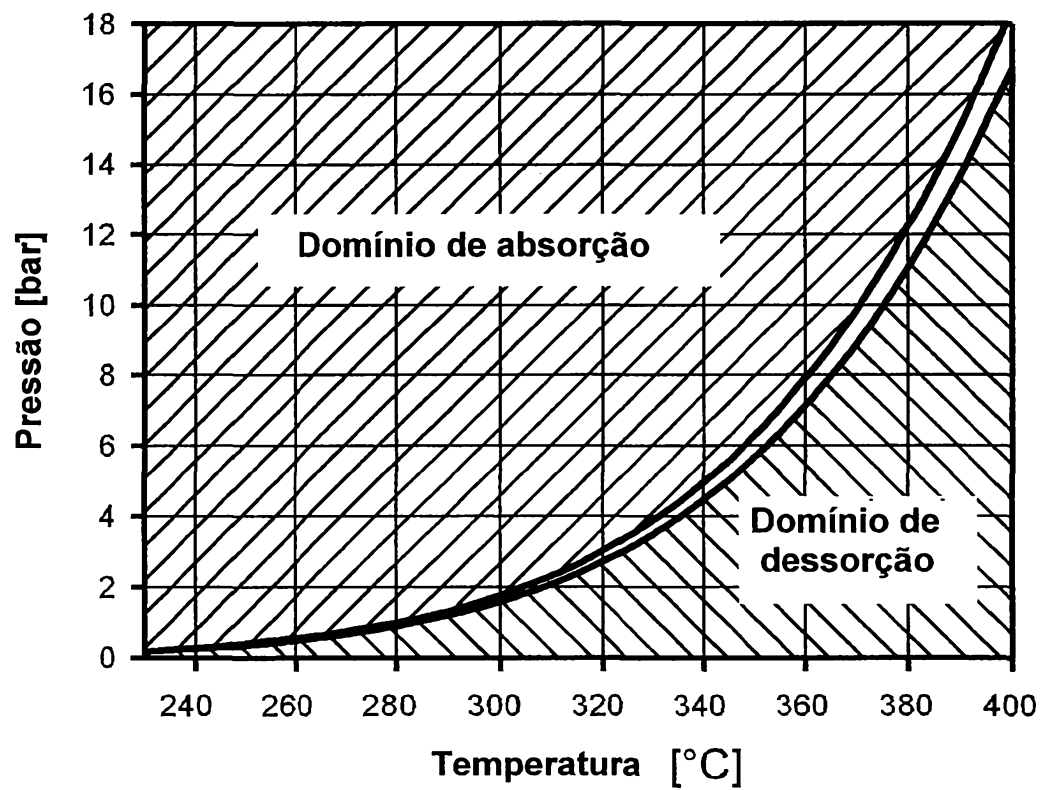
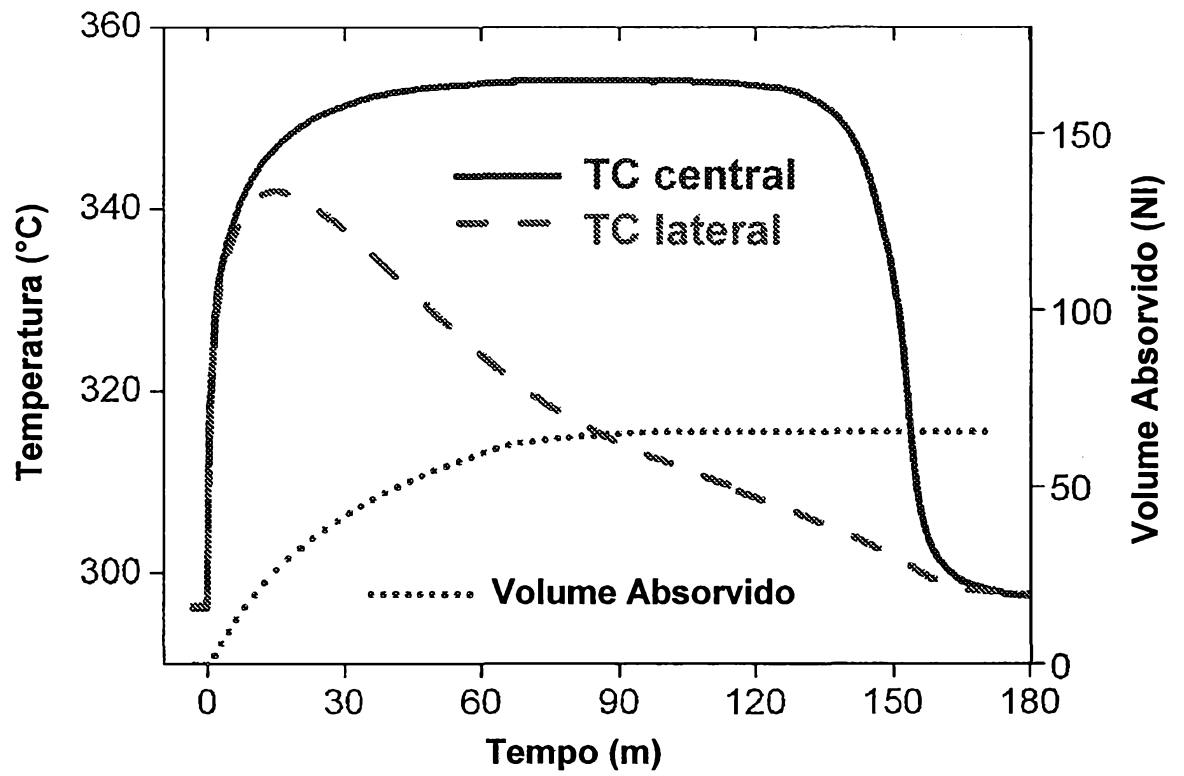
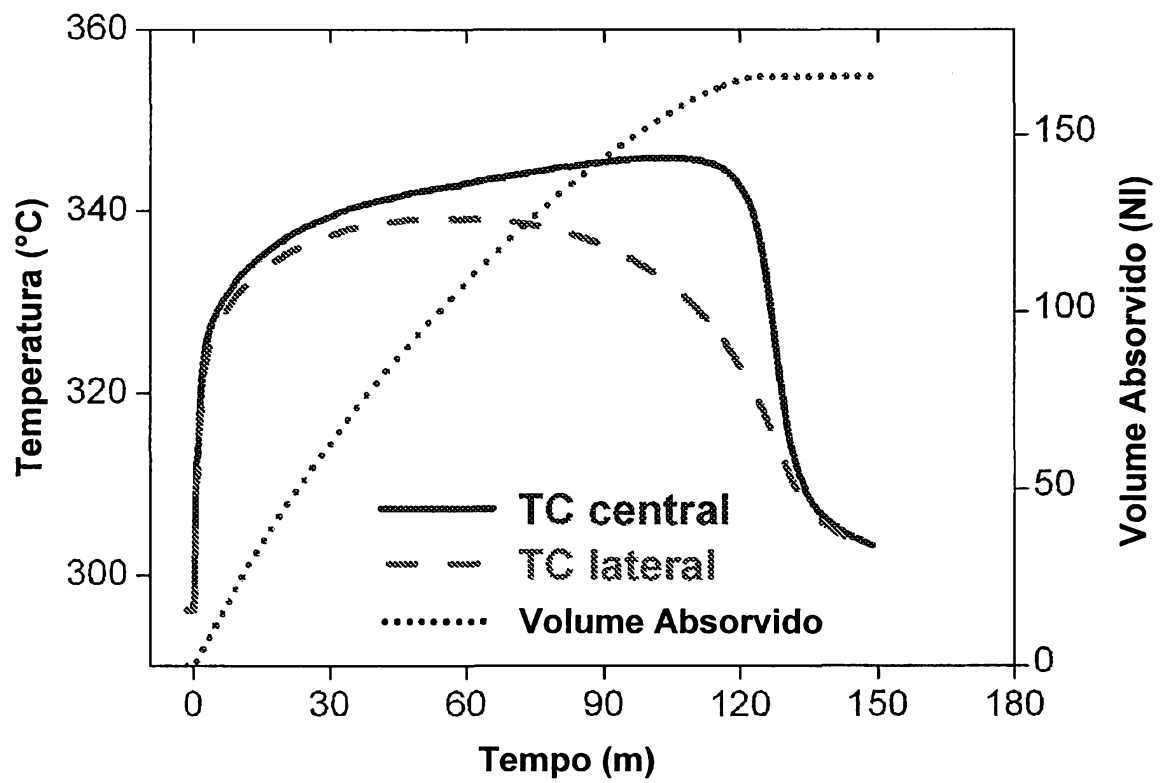


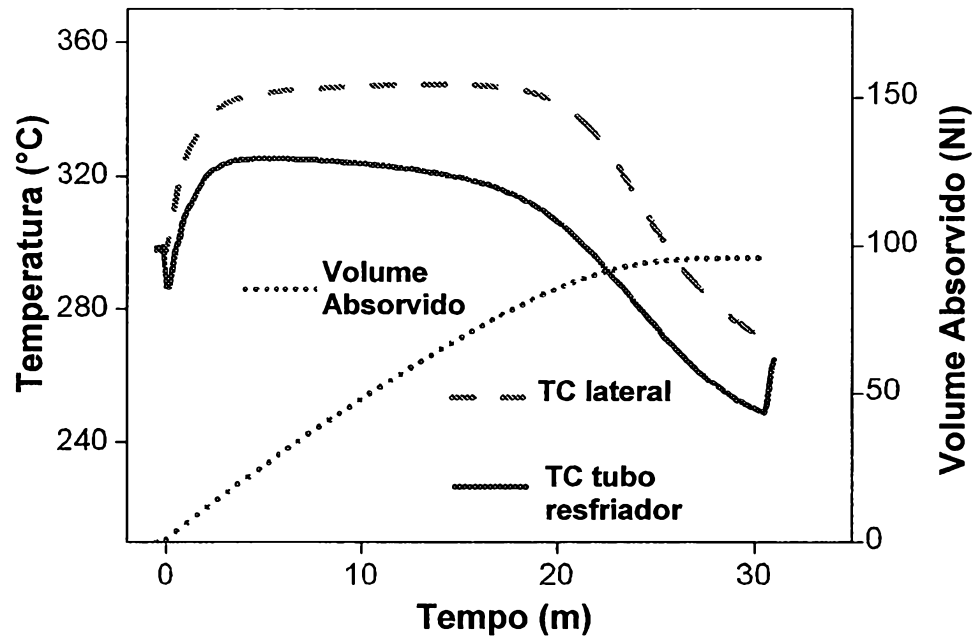
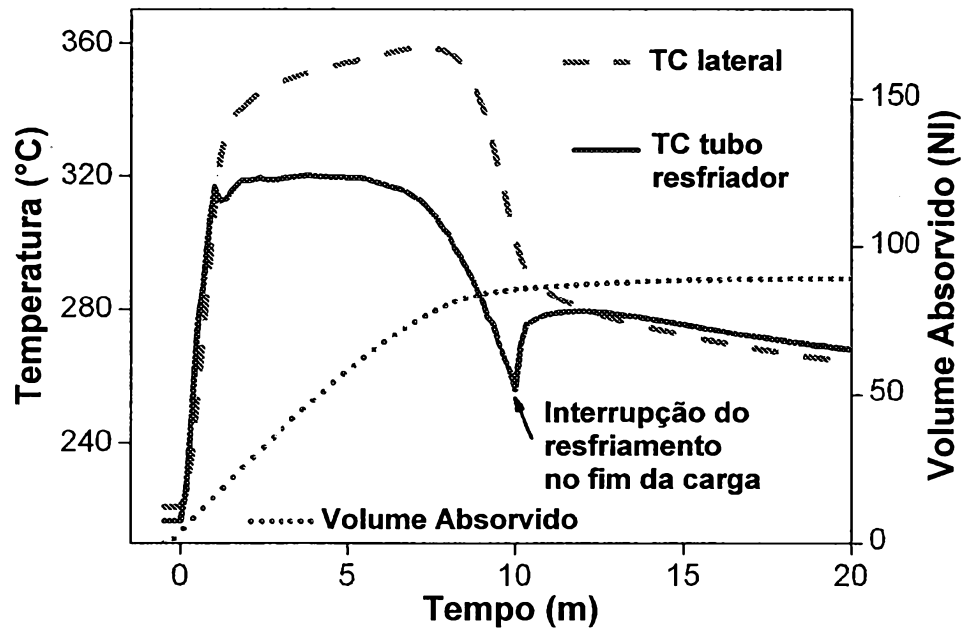
FIG. 1

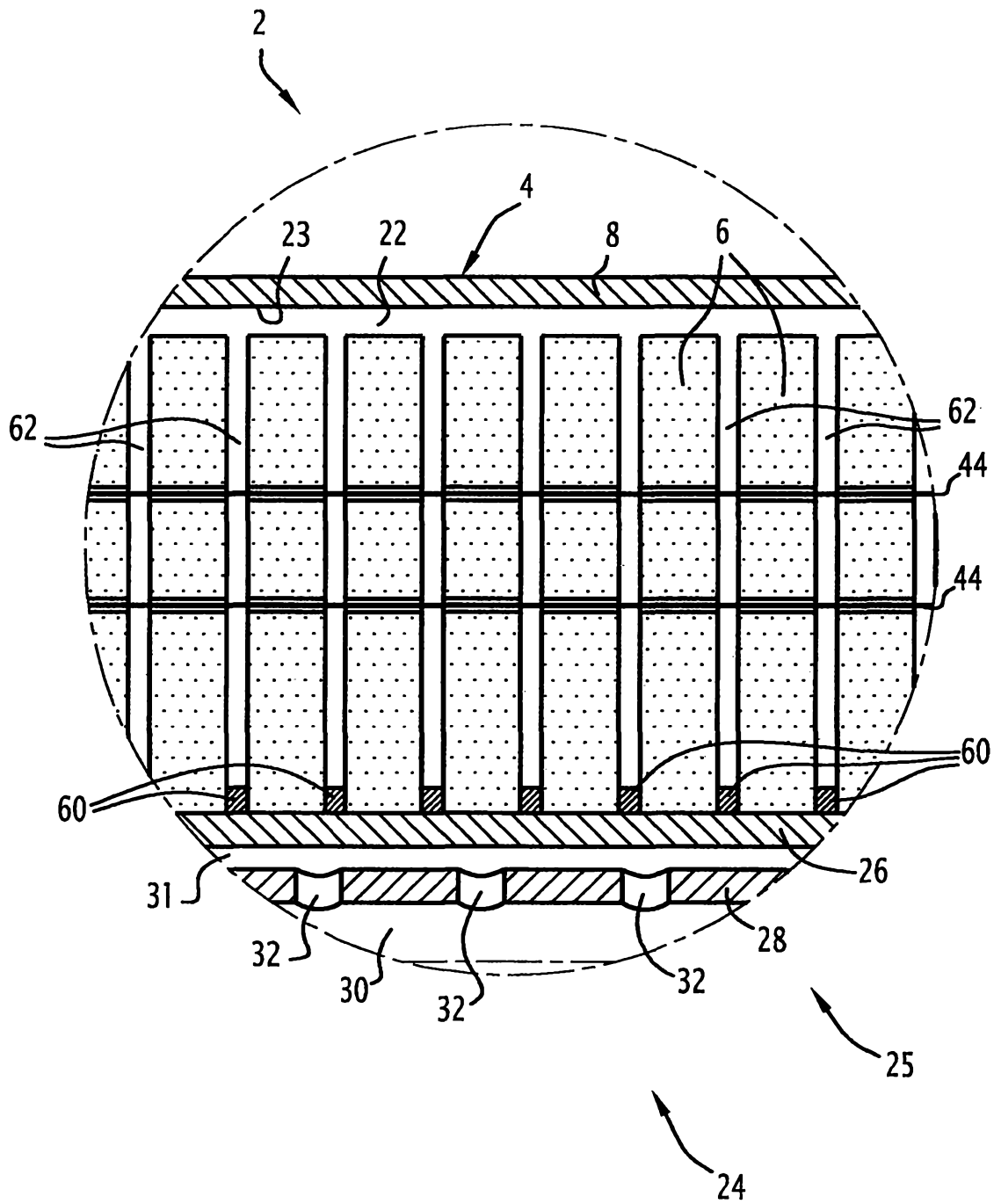
**FIG.2**

FIG.3FIG.4

**FIG.5****FIG.6**

**FIG.7****FIG.8**

**FIG.9****FIG.10**

**FIG. 11**