

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 272**

51 Int. Cl.:

F17C 1/00 (2006.01)

F17C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08865370 .4**

96 Fecha de presentación: **09.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2235424**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Depósito de almacenamiento de hidrógeno**

30 Prioridad:
10.12.2007 FR 0759690

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.03.2012

73 Titular/es:
**Centre National de la Recherche Scientifique
(C.N.R.S.)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR y
UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

72 Inventor/es:
**DE RANGO, Patricia;
CHAISE, Albin;
FRUCHART, Daniel;
MARTY, Philippe y
MIRAGLIA, Salvatore**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 272 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Depósito de almacenamiento de hidrógeno

La presente invención se refiere a un depósito de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico, del tipo que comprende un recipiente para contener hidrógeno, e hidruro metálico dispuesto en el interior del recipiente.

5 Un depósito del tipo mencionado anteriormente puede usarse para la alimentación con hidrógeno de una pila de combustible o de un motor térmico.

El documento WO 2007/011476A2 describe un depósito de almacenamiento de hidrógeno que comprende un recipiente tubular en el interior del cual están dispuestas células, estando cada célula compuesta por una pluralidad de pequeños recipientes en forma de sector, conteniendo cada recipiente polvo de hidruro metálico.

10 Un objetivo de la invención es proporcionar un depósito de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico que permita el almacenamiento de un volumen de hidrógeno importante, con velocidades de carga y descarga satisfactorias.

15 Para ello, la invención propone un depósito de almacenamiento de hidrógeno del tipo mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende al menos un cuerpo sólido formado por un material compactado que comprende hidruro metálico y una matriz.

Según otros modos de realización, el depósito comprende una o varias de las siguientes características, tomadas de manera aislada o según todas las combinaciones técnicamente posibles:

- la matriz está formada por grafito expandido, preferiblemente por grafito natural expandido;

- el hidruro metálico es un hidruro de magnesio o de aleación de magnesio;

20 - el depósito comprende una pluralidad de cuerpos sólidos apilados en el interior del recipiente según una dirección de apilamiento;

- el o cada cuerpo sólido presenta la forma de una pastilla y se mantiene en el interior del recipiente de manera que se dispone un espacio anular entre la superficie interior lateral del recipiente y el o cada cuerpo sólido;

25 - el depósito comprende un intercambiador de calor que tiene al menos una canalización para un fluido caloportador, que se extiende en el interior del recipiente;

- la canalización se extiende a través de cuerpos sólidos;

- el depósito comprende placas metálicas introducidas en la canalización en alternancia con los cuerpos sólidos;

- el depósito comprende separadores anulares introducidos en la canalización en alternancia con las placas metálicas, estando el o cada cuerpo sólido introducido en un separador;

30 - la canalización comprende un conducto de alimentación y un conducto de evacuación de un fluido caloportador sensiblemente coaxiales;

- la canalización comprende un tubo externo y un tubo interno que se extiende en el interior del tubo externo, definiendo el tubo interno uno del conducto de alimentación y del conducto de evacuación del fluido caloportador, y definiendo el tubo externo con el tubo interno el otro del conducto de alimentación y el conducto de evacuación;

35 - el conducto de alimentación se comunica con el conducto de evacuación por medio de orificios distribuidos a lo largo del tubo interno;

- el conducto de evacuación es anular y rodea al conducto de alimentación.

- este depósito comprende elementos de calentamiento de los cuerpos sólidos;

- y cada elemento de calentamiento se extiende a través de varios cuerpos sólidos; y

40 - los elementos de calentamiento son resistencias eléctricas;

- los cuerpos sólidos se mantienen mutuamente separados a lo largo del eje de apilamiento, con un espacio de circulación de gas entre sí;

- el o cada cuerpo sólido comprende entre el 15% y el 25% en masa de grafito expandido, concretamente alrededor del 20% en masa de grafito expandido; y

5 - el o cada cuerpo sólido comprende entre el 1 y el 10% en masa de grafito expandido, concretamente entre el 5% y el 10% en masa de grafito expandido.

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor tras la lectura de la siguiente descripción, facilitada únicamente a modo de ejemplo, y realizada haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

10 - la figura 1 es una vista esquemática en sección longitudinal de un depósito de hidrógeno que comprende pastillas de material compuesto compactado;

- la figura 2 es una vista ampliada de la zona II de la figura 1;

- la figura 3 es un gráfico que ilustra la densidad y la porosidad de pastillas de material compuesto compactado, en función de la presión de compactación;

15 - la figura 4 es una vista esquemática de un banco de pruebas de conductividad térmica según el principio de la barra dividida;

- la figura 5 es un gráfico que ilustra medidas de conductividades térmicas realizadas en pastillas de material compuesto compactado;

- la figura 6 es un gráfico que ilustra la curva de equilibrio entre el magnesio (Mg) y el hidruro de magnesio (MgH₂) en función de la temperatura y de la presión;

20 - las figuras 7 a 10 son gráficos que ilustran ensayos comparativos de carga con hidrógeno de depósitos de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico; y

- la figura 11 es una vista análoga a la de la figura 2, que ilustra un depósito de hidrógeno según otro modo de realización.

La figura 1 ilustra un depósito 2 según la invención de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico.

25 Este depósito 2 comprende un recipiente 4 para hidrógeno, que define un volumen 5 interior, y una pluralidad de pastillas 6 de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico, dispuestas en el interior del recipiente 4.

El recipiente 4 es tubular. Comprende un tubo 8 de eje longitudinal L, cerrado en un extremo longitudinal por una tapa 10 fija, soldada sobre el tubo 8, y en el extremo longitudinal opuesto por un tapa 12 amovible. El tubo 8 presenta una sección transversal circular.

30 La tapa 12 amovible está por ejemplo enroscada sobre un anillo 14 de fijación soldado al extremo del tubo 8 y que prolonga el tubo 8 radialmente hacia el exterior. El anillo 14 está dotado de orificios 16 para el paso de elementos de fijación, tales como pernos 18. El recipiente 4 comprende una pluralidad de pernos 18 distribuidos alrededor del eje L.

35 El depósito 2 comprende un conducto 20 de circulación de hidrógeno que atraviesa la tapa 12 amovible de manera estanca. Permite conectar el volumen 5 a una fuente de alimentación con hidrógeno, o a una unidad consumidora de hidrógeno, tal como una pila de combustible o un motor térmico.

40 Cada pastilla 6 se presenta en forma de un cuerpo sólido realizado de un material compuesto compactado que comprende hidruro de magnesio y una matriz formada por grafito expandido, preferiblemente por grafito natural expandido (GNE). El material compuesto y su procedimiento de fabricación se describirán con más detalle a continuación.

Cada pastilla 6 presenta un contorno periférico que corresponde sensiblemente a la sección del tubo 8, en este caso circular. Las pastillas 6 están alineadas y apiladas según el eje L en el interior del depósito 4.

Cada pastilla 6 presenta un diámetro exterior sensiblemente inferior al diámetro interior del tubo 8. Se obtiene como resultado que el depósito 2 presenta un espacio 22 anular dispuesto entre las pastillas 6 y la superficie 23 interior

lateral del tubo 8, y que se extiende según el eje L a lo largo de la longitud del apilamiento de pastillas 6.

El depósito 2 comprende un intercambiador 24 de calor que se extiende en el interior del recipiente 4, para calentar y/o enfriar las pastillas 6 mediante intercambio de calor con un fluido caloportador que circula en el interior del intercambiador 24 de calor.

- 5 El intercambiador 24 de calor comprende una canalización 25 de fluido caloportador que se extiende axialmente al centro del recipiente 4, según el eje L.

La canalización 25 comprende un tubo 26 externo y un tubo 28 interno coaxiales. El tubo 28 interno define un conducto 30 central de canalización del fluido caloportador. El tubo 26 externo rodea al tubo 28 interno y delimita con el mismo un conducto 31 anular de canalización del fluido caloportador que rodea al conducto 30 central.

- 10 La pared del tubo 28 interno comprende orificios 32 (figura 2) distribuidos a lo largo del tubo 28 interno para la circulación del fluido caloportador entre el conducto 31 anular y el conducto 30 central.

La canalización 25 comprende en un extremo un tapón 33 (figura 1) de cierre del tubo 26 externo y del tubo 28 interno.

- 15 El extremo opuesto de la canalización 25 atraviesa la tapa 12 amovible de manera estanca, y está dotado de una boquilla 34 para conectar el conducto 30 central y el conducto 31 anular a un circuito (no representado) de fluido caloportador.

El conducto 30 central y el conducto 31 anular están conectados al circuito de manera que el conducto 30 central es un conducto de alimentación, y el conducto 31 anular un conducto de evacuación. Como variante, se invierte el sentido de circulación del fluido caloportador.

- 20 Las pastillas 6 están perforadas en su centro. Se introducen en el tubo 26 externo, apilándose según el eje L. Por tanto, la canalización 25 garantiza el mantenimiento de las pastillas 6 en el interior del recipiente 4.

El tapón 33 comprende un pasador 36 roscado. El depósito 2 comprende una arandela 37 de apoyo y una tuerca 38 de apriete roscada en el pasador 36 para mantener las pastillas 6 según el eje L en la canalización 25.

- 25 Tal como se representa en la figura 2, el intercambiador 24 de calor comprende placas 40 intercaladas en alternancia entre las pastillas 6.

Cada placa 40 presenta la forma de un disco de contorno exterior sensiblemente idéntico al de las pastillas 6, y perforado en su centro. Cada placa 40 se introduce en el tubo 26 externo.

Cada placa 40 está en contacto por su borde interior con el tubo 26 externo, y en contacto por sus superficies opuestas con las pastillas 6.

- 30 El intercambiador 24 de calor comprende separadores 42 anulares intercalados entre las placas 40 para mantener su separación. Cada pastilla 6 se introduce en un separador 42 a su vez introducido en el tubo 26 externo.

Las placas 40 están destinadas a mejorar los intercambios de calor entre el tubo 26 externo y las pastillas 6 conduciendo el calor entre el tubo 26 externo y la periferia de las pastillas 6. Son por ejemplo metálicas, preferiblemente de cobre.

- 35 Las placas 40 y la canalización 25 forman un armazón de mantenimiento de las pastillas 6. Este armazón comprende una pluralidad de intervalos anulares, definiéndose cada intervalo entre dos placas 40, y desembocando radialmente hacia el exterior en el espacio 22.

El depósito 2 comprende elementos 44 de calentamiento que se extienden a través de las pastillas 6.

- 40 Cada elemento 44 de calentamiento se presenta en forma de un vástago metálico que se extiende a través de pastillas 6. Cada elemento 44 de calentamiento atraviesa la tapa 12 amovible de manera estanca para su conexión a un circuito de alimentación eléctrica (no representado) para la producción de calor en el interior del recipiente 4 mediante disipación de calor por efecto Joule.

- 45 En un procedimiento de fabricación del depósito 2, se produce una pluralidad de pastillas 6, se fijan la canalización 25 y los elementos 44 de calentamiento en la tapa 12 amovible, se introducen las pastillas 6, los separadores 42 y las placas 40 en el tubo 26 externo de la canalización 25, se inserta el conjunto en el interior del tubo 8, después se

fija la tapa 12 amovible en el anillo 16.

El depósito 2 así obtenido contiene inicialmente hidrógeno en forma de hidruro de magnesio.

5 Tal como se indicó anteriormente, cada pastilla 6 se presenta en forma de un cuerpo sólido formado por un material compuesto compactado que comprende hidruro de magnesio y una matriz (o "esqueleto") formada por grafito expandido, preferiblemente por grafito natural expandido (GNE).

El material se califica como "compuesto" debido al uso combinado de un hidruro metálico y de una matriz, en este caso de GNE.

10 El material compuesto está destinado a almacenar hidrógeno mediante absorción en forma de hidruro de magnesio y a liberar hidrógeno mediante desorción. La desorción de hidrógeno conlleva la aparición de magnesio no hidrurado en el material compuesto. A continuación en la descripción, por motivos de simplificación, "hidruro de magnesio" designa hidruro de magnesio y una eventual fracción de magnesio no hidrurado de material compuesto.

15 En el contexto de la invención, "compactado" designa un material cuya masa volumétrica es significativamente superior a la de las materias primas respectivas que lo componen, en este caso el hidruro de magnesio y el GNE. La masa volumétrica del material compuesto es superior a al menos el 100%, y podrá alcanzar el 400%, de la de las materias primas divididas.

Según un procedimiento de fabricación de las pastillas 6, el material compuesto se obtiene mediante compactación de una mezcla de polvo de hidruro de magnesio (MgH_2) y de partículas de GNE.

El polvo de hidruro de magnesio presenta preferiblemente una granulometría comprendida entre 1 y 10 μm .

20 La mezcla de los polvos se realiza de manera convencional, por ejemplo en una mezcladora, a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

La compactación de la mezcla de polvos se realiza preferiblemente mediante compresión uniaxial, por ejemplo, en una máquina de fabricación de pastillas.

Preferiblemente, el mezclado y la compactación se realizan bajo una atmósfera controlada, concretamente para evitar la oxidación del polvo de hidruro de magnesio, que es pirofórico.

25 La presión ejercida durante la compactación se elige concretamente en función de la porosidad deseada en el material compuesto. A modo indicativo, una presión del orden de 1 t/cm^2 (10^8 Pa) resulta ser apropiada para la obtención de pastillas que presentan una porosidad del orden de 0,3.

El gráfico de la figura 3 ilustra la densidad y la porosidad de pastillas de material compuesto compactado obtenidas según la invención, para diferentes presiones de compactación.

30 La compactación aumenta la densidad volumétrica de hidruro metálico, y por tanto la capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno. La compactación también aumenta la conductividad térmica disminuyendo los huecos en el interior del material.

35 El GNE es una forma de grafito modificado mediante tratamientos químicos y térmicos. El GNE es un buen conductor de calor y mejora por consiguiente la conductividad térmica del material compuesto. Su presencia y su estructura favorecen la cohesión del material compuesto. Se obtiene como resultado que el material compuesto presenta un comportamiento mecánico muy bueno que permite el mecanizado de las pastillas, y que facilita su manipulación para su carga en el depósito.

Además, y de manera sorprendente, al contrario que un polvo de hidruro metálico, el material compuesto no es pirofórico lo que hace que su manipulación sea más segura y facilita especialmente la carga de los depósitos.

40 Ventajosamente, el polvo de hidruro de magnesio usado para la mezcla comprende menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso, de magnesio no hidrurado. En efecto, el polvo será tanto más estable frente al aire cuanto que el hidruro de magnesio esté perfectamente en forma de hidruro.

45 Preferiblemente, antes de la etapa de mezclado, se activa el polvo de hidruro de magnesio, con el fin de presentar cinéticas de absorción y desorción de hidrógeno más favorables. Esta etapa de activación se realiza por ejemplo mediante trituración conjunta del hidruro de magnesio con un metal de transición o una aleación de metales de transición, o incluso un óxido de metal de transición, introducido en proporciones comprendidas entre el 1 y el 10%

atómico con respecto a la mezcla.

La expresión "metal de transición" tal como se usa en el presente documento se refiere a los elementos químicos que presentan en el estado atómico una subcapa d parcialmente llena y que forman al menos un ión con una subcapa d parcialmente llena. Se refiere particularmente a los metales de transición V, Nb, Ti, Cr y Mn.

5 En un modo de realización particularmente preferido, el polvo de hidruro de magnesio se activa según las enseñanzas de la solicitud de patente francesa presentada con el número FR 06 51478 y publicada con el número FR 2 900 401 o las de la solicitud internacional correspondiente publicada con el número WO 2007/125253A1, mediante trituración conjunta con una aleación de estructura cúbica centrada que comprende titanio, vanadio y o bien cromo o bien manganeso, introducido en proporciones comprendidas entre el 1 y el 10% atómico con respecto a la mezcla.

Las partículas de GNE se presentan ventajosamente en forma de vermículas de forma alargada, que presentan un diámetro del orden de 500 μm y una longitud de varios milímetros.

15 Bajo el efecto de una compactación uniaxial, las vermículas se orientan de manera sensiblemente perpendicular al eje de compresión. Esto confiere al material compuesto un comportamiento térmico fuertemente anisótropo, y favorece la conducción del calor perpendicularmente al eje de compresión.

Ventajosamente, las pastillas 6 se obtienen mediante compactación uniaxial según su eje. Se obtiene como resultado que las vermículas se orientan perpendicularmente al eje de cada pastilla 6, y que se mejora la conductividad térmica radial de las pastillas 6.

La conductividad térmica del material compuesto depende de la proporción de GNE en el material compuesto.

20 Se realizaron mediciones con pastillas preparadas con diferentes contenidos de GNE. Las mediciones se realizaron en un banco de medición en régimen permanente convencional basado en el principio de la barra dividida, tal como se ilustra en la figura 4.

25 Según este principio, se coloca una muestra 50 entre dos piezas 52a, 52b patrón y se dispone entre dos capas 53 de aislante térmico, estando el conjunto en contacto a ambos lados con una placa 54 caliente y una placa 55 fría. Se insertan termopares 56 en los patrones y la muestra con el fin de detectar la temperatura en diferentes lugares distribuidos entre las placas 54, 55.

Se cortaron muestras en las pastillas, según el eje de la pastilla y perpendicularmente a ese eje, para medir la conductividad térmica axial y radial de cada pastilla.

30 Se sometieron a prueba tres composiciones de material compuesto que comprenden el 0%, el 5% y el 10% en peso de GNE.

El gráfico de la figura 6 ilustra las medidas de conductividad axial (en línea discontinua) y radial (en línea continua), en función de la proporción en peso de GNE. La temperatura media de las muestras durante las mediciones fue del orden de 30 $^{\circ}\text{C}$.

35 La conductividad térmica es sensiblemente proporcional a la proporción de GNE. La conductividad térmica radial aumenta más rápidamente con el contenido de GNE que la conductividad térmica axial.

La capacidad másica de absorción de hidrógeno del material compuesto depende de la proporción de magnesio en el material compuesto, no absorbiendo el GNE hidrógeno en principio.

La proporción de GNE no está particularmente limitada. Se elige en función de un compromiso entre la conductividad térmica y la capacidad másica de absorción de hidrógeno.

40 Un contenido de GNE bajo, del orden del 1 al 10% en peso con respecto a la composición final, ya permite aumentar de manera significativa la conductividad térmica. Además, el material compuesto comprende preferiblemente del 5 al 10% en peso de GNE.

Las cinéticas de absorción y de desorción del hidrógeno no se ven afectadas de manera significativa por la conformación del material.

45 Se supone que el material no contiene o contiene muy pocos compuestos resultantes de una reacción química entre el hidruro de magnesio activado y el GNE.

El material compuesto es de fabricación sencilla. Usa materias primas disponibles, es poco costoso y no necesita un equipo sofisticado para su realización y su conformación en pastilla.

- 5 En funcionamiento, se descarga hidrógeno del depósito 2 mediante desorción del hidrógeno del material compuesto en condiciones de presión y de temperatura adecuadas, y se carga hidrógeno en el depósito 2 mediante absorción del hidrógeno por magnesio del material compuesto en condiciones de presión y de temperatura adecuadas.

La desorción de hidrógeno del material compuesto conduce a la formación de magnesio metálico, disponible para una absorción posterior de hidrógeno.

El gráfico de la figura 6 ilustra la curva de equilibrio entre magnesio (Mg) e hidruro de magnesio (MgH_2) en función de la temperatura y de la presión.

- 10 La desorción del hidrógeno por el hidruro de magnesio es endotérmica, y se interrumpe espontáneamente en ausencia de aporte de calor. La absorción de hidrógeno por magnesio es exotérmica, y conviene evacuar el calor para cargar el hidrógeno en un plazo razonable evitando que la reacción se interrumpa espontáneamente.

Para cargar el depósito 2 con hidrógeno o extraer hidrógeno del mismo, se mantiene la presión de hidrógeno en el interior del recipiente 4 y la temperatura de las pastillas 6 en los intervalos apropiados.

- 15 La temperatura de las pastillas 6 se ajusta con ayuda de los elementos 44 de calentamiento y del intercambiador 24 de calor. Los elementos 44 de calentamiento se usan principalmente para aportar calor a las pastillas. El intercambiador 24 de calor se usa principalmente para evacuar calor, haciendo circular en el interior del intercambiador 24 de calor un fluido a baja temperatura. El intercambiador 24 de calor también puede usarse para aportar calor haciendo circular en el interior del intercambiador 24 de calor un fluido a temperatura elevada.

- 20 Durante la carga y la descarga, el hidrógeno sale de o penetra en las pastillas 6 por porosidades del material compuesto.

- 25 La superficie de intercambio entre el hidrógeno y las pastillas 6 es importante debido a que se sitúa en la periferia de gran diámetro de las pastillas 6. En una variante, para aumentar esta superficie de intercambio, existe un juego axial entre cada pastilla 6 y cada placa 40, de manera que los intercambios gaseosos también se realizan por las superficies opuestas de las pastillas 6.

Se realizaron ensayos comparativos cuyos resultados se representan en las figuras 7 a 10, para ilustrar la mejora de los rendimientos obtenida con un depósito según la invención.

- 30 Se realizó un primer ensayo de carga con hidrógeno en un depósito tal como el de las figuras 1 y 2, que comprende un recipiente de 270 cm^3 , pero desprovisto de intercambiador térmico y de elementos de calentamiento, lleno con 110 g de polvo de hidruro de magnesio. Se equipó el depósito con un caudalímetro y con sondas de temperatura.

Se realizó un segundo ensayo con el mismo depósito, lleno esta vez con pastillas de 7 cm de diámetro exterior, comprendiendo cada pastilla el 5% en masa de GNE, y el 95% de polvos de hidruro de magnesio, representando el conjunto de las pastillas una masa total de 250 g y siempre desprovisto de intercambiador térmico y de elementos de calentamiento internos.

- 35 Los dos ensayos se realizaron después de una completa deshidratación del hidruro de magnesio contenido en el depósito, disponiendo el depósito en un horno para calentar el depósito a una temperatura inicial de $300\text{ }^\circ\text{C}$, después poniendo el depósito a presión de 0,8 MPa de hidrógeno.

Los gráficos de las figuras 7 y 8 ilustran el volumen de hidrógeno cargado, la temperatura en el centro y la temperatura en la periferia del depósito para el primer ensayo (figura 7) y el segundo ensayo (figura 8).

- 40 El volumen de hidrógeno absorbido por las pastillas es superior al absorbido por el polvo: 170 NL frente a 65 NL (normolitros).

Esto se debe a que la compactación de las pastillas aumenta la densidad volumétrica de hidruro metálico, y por tanto la capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno.

- 45 La velocidad de carga de hidrógeno es superior con las pastillas, y es entonces cuando la masa de magnesio y por tanto la cantidad de calor que debe evacuarse se multiplica por un factor superior a 2.

La comparación de las temperaturas detectadas en el centro y la periferia del recipiente muestra que la temperatura

es más homogénea en las pastillas que en el polvo.

Estos resultados muestran que el material compuesto compactado permite mejorar la conductividad térmica y la capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno.

5 Las figuras 9 y 10 ilustran los ensayos tercero y cuarto realizados con ayuda del mismo depósito, equipado esta vez con el intercambiador térmico y con los elementos de calentamiento. El depósito es por tanto según el de las figuras 1 y 2.

Los ensayos tercero y cuarto se realizaron a partir de diferentes condiciones. Las condiciones iniciales del tercer ensayo (figura 9) son: temperatura de 300 °C, y presión de 1 MPa. Las condiciones iniciales del cuarto ensayo (figura 10) son temperatura de 220 °C, y presión de 1,6 MPa.

10 La carga es más rápida a partir de 220 °C.

15 En comparación con el segundo ensayo, se observa además que la carga es mucho más rápida con el intercambiador de calor. Esto se debe a que la reacción de hidruación del magnesio es muy exotérmica, y a que en ausencia de una evacuación eficaz del calor, las condiciones de equilibrio se alcanzan muy rápidamente. La cinética de reacción se vuelve muy lenta y conduce a un plazo de carga muy largo. La reacción puede incluso interrumpirse espontáneamente en las partes del depósito peor refrigeradas.

La comparación del primer ensayo con los ensayos tercero y cuarto muestra un volumen de absorción más importante en el segundo ensayo. Esto se debe únicamente al hecho de que la cantidad de hidruo de magnesio era más importante en el segundo ensayo debido a la ausencia de intercambiador de calor que ocupa una parte del volumen del depósito.

20 La conductividad térmica mejorada de las pastillas 6 facilita el ajuste de la temperatura de las pastillas 6, lo que permite mantener las pastillas en condiciones de temperatura favorables para cargas y descargas de hidrógeno rápidas.

Además, la presencia del intercambiador de calor facilita el mantenimiento de las pastillas en condiciones más favorables para la carga del depósito con hidrógeno.

25 Por otro lado, la disposición de las pastillas 6 en el depósito 2 permite un baño eficaz. El espacio 22 anular entre las pastillas 6 permite una buena circulación y una buena distribución del hidrógeno, con una superficie de contacto importante con las pastillas 6. El juego anular que resulta entre las pastillas 6 y la superficie interior lateral del recipiente 4 permite una dilatación de las pastillas durante cargas y descargas sucesivas del depósito.

30 El buen comportamiento mecánico de las pastillas 6 no se ve alterado por la repetición de ciclos de carga y de descarga del depósito 2.

La figura 11 es una vista análoga a la de la figura 2, que ilustra un depósito según otro modo de realización. Las referencias numéricas a los elementos similares a los del primer modo de realización se han conservado.

El depósito 2 del segundo modo de realización se distingue del del primer modo de realización debido a que el intercambiador 24 de calor está desprovisto de placas metálicas intercaladas entre las pastillas 6.

35 Las pastillas 6 se introducen directamente en el tubo 26 externo de la canalización 25 del intercambiador 24 de calor manteniéndose separadas unas de otras por separadores 60 tubulares intercalados entre las pastillas 6 y que permiten mantener un espacio 62 anular libre para la circulación de los gases entre cada par de pastillas 6 adyacentes.

40 Las pastillas 6 presentan un contenido de GNE de aproximadamente el 20% en peso con respecto a la composición final.

El aumento del contenido de GNE hasta aproximadamente el 20% permite aumentar la conductividad térmica de las pastillas 6, y por tanto compensar la ausencia de placas metálicas de intercambio de calor intercaladas entre las pastillas 6.

45 La supresión de las placas metálicas permite limitar el coste del depósito y su peso. Esto también permite evitar una reacción del metal que constituye las placas con el magnesio. El cobre de las placas de cobre podría reaccionar posteriormente con el magnesio para formar un compuesto MgCu.

El depósito de la figura 11 presenta una capacidad gravimétrica de hidrógeno, es decir la masa de hidrógeno almacenable en el depósito en comparación con el peso de las pastillas 6, aumentada con respecto a la del depósito de la figura 2, es decir la masa de hidrógeno almacenable en el depósito en comparación con el peso de las pastillas 6 añadido al de las placas metálicas.

- 5 Mediciones realizadas en los depósitos de las figuras 2 y 11 han mostrado una capacidad gravimétrica del 2,9% en masa de hidrógeno para el depósito de la figura 2, frente a una capacidad gravimétrica del 4,88% en masa de hidrógeno para el depósito de la figura 11.

10 El mantenimiento de una separación entre las pastillas 6 permite obtener una superficie de intercambio importante entre las pastillas 6 y el hidrógeno, lo que permite obtener velocidades de carga/descarga de hidrógeno satisfactorias.

15 Mediciones realizadas de manera análoga a la del cuarto ensayo han mostrado que una configuración de depósito sin placas metálicas pero con una proporción de GNE aumentada a aproximadamente el 20% en peso en las pastillas 6 permite obtener velocidades de carga/descarga de hidrógeno y una cantidad de hidrógeno almacenada del mismo orden que para el depósito del primer modo de realización, con placas metálicas, y con una proporción de GNE de aproximadamente el 5% en peso en las pastillas 6.

La proporción de GNE de las pastillas 6 está comprendida entre el 15% y el 25%, en concreto aproximadamente el 20%, para permitir un almacenamiento importante de hidrógeno al tiempo que se favorecen los intercambios térmicos.

En una variante, las pastillas 6 no están separadas, o se sustituyen por un único cuerpo sólido monobloque.

- 20 La invención se aplica concretamente a los depósitos para motor de combustión interna o para pila de combustible, en particular en vehículos automóviles, y más generalmente para cualquier aplicación estacionaria o móvil.

REIVINDICACIONES

1. Depósito de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico, del tipo que comprende un recipiente (4) para contener hidrógeno, e hidruro metálico dispuesto en el interior del recipiente, caracterizado porque comprende al menos un cuerpo (6) sólido formado por un material compactado que comprende hidruro metálico y una matriz.
- 5 2. Depósito según la reivindicación 1, en el que la matriz está formada por grafito expandido, preferiblemente por grafito natural expandido.
3. Depósito según la reivindicación 1 ó 2, en el que el hidruro metálico es un hidruro de magnesio o de aleación de magnesio.
- 10 4. Depósito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una pluralidad de cuerpos (6) sólidos apilados en el interior del recipiente (4) según una dirección de apilamiento (L).
5. Depósito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o cada cuerpo (6) sólido presenta la forma de una pastilla.
- 15 6. Depósito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o cada cuerpo (6) sólido se mantiene en el interior del recipiente (4) de manera que se dispone un espacio (22) anular entre la superficie (23) interior lateral del recipiente (4) y el o cada cuerpo (6) sólido.
7. Depósito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un intercambiador (24) de calor que comprende al menos una canalización (25) para un fluido caloportador, que se extiende en el interior del recipiente (4).
8. Depósito según la reivindicación 7, en el que la canalización (25) se extiende a través de cuerpos (6) sólidos.
- 20 9. Depósito según la reivindicación 8, que comprende placas (40) metálicas introducidas en la canalización (25) en alternancia con los cuerpos (6) sólidos.
10. Depósito según la reivindicación 9, que comprende separadores (42) anulares introducidos en la canalización (25) en alternancia con las placas (40) metálicas, estando el o cada cuerpo (6) sólido introducido en un separador (42).
- 25 11. Depósito según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la canalización (25) comprende un conducto (30) de alimentación y un conducto (31) de evacuación de un fluido caloportador sensiblemente coaxiales.
12. Depósito según la reivindicación 11, en el que la canalización (25) comprende un tubo (26) externo y un tubo (28) interno que se extiende en el interior del tubo externo, definiendo el tubo (28) interno uno del conducto de alimentación y del conducto de evacuación del fluido caloportador, y definiendo el tubo (26) externo con el tubo interno el otro del conducto de alimentación y el conducto de evacuación.
- 30 13. Depósito según la reivindicación 12, en el que el conducto de alimentación se comunica con el conducto de evacuación por medio de orificios (32) distribuidos a lo largo del tubo (28) interno.
14. Depósito según la reivindicación 12 ó 13, en el que el conducto (31) de evacuación es anular y rodea el conducto (30) de alimentación.
- 35 15. Depósito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende elementos (44) de calentamiento de los cuerpos (6) sólidos.
16. Depósito según la reivindicación 15, en el que cada elemento (44) de calentamiento se extiende a través de varios cuerpos (6) sólidos.
- 40 17. Depósito según la reivindicación 15 ó 16, en el que los elementos (44) de calentamiento son resistencias eléctricas.
18. Depósito según la reivindicación 4, en el que los cuerpos (6) sólidos se mantienen mutuamente separados a lo largo del eje de apilamiento, con espacios (62) de circulación de gas entre sí.
19. Depósito según las reivindicaciones 2 y 18, en el que el o cada cuerpo sólido comprende entre el 15% y el 25% en masa de grafito expandido, concretamente alrededor del 20% en masa de grafito expandido.
- 45 20. Depósito según las reivindicaciones 2 y 9, en el que el o cada cuerpo sólido comprende entre el 1 y el 10% en masa de grafito expandido, concretamente entre 5% y 10% en masa de grafito expandido.

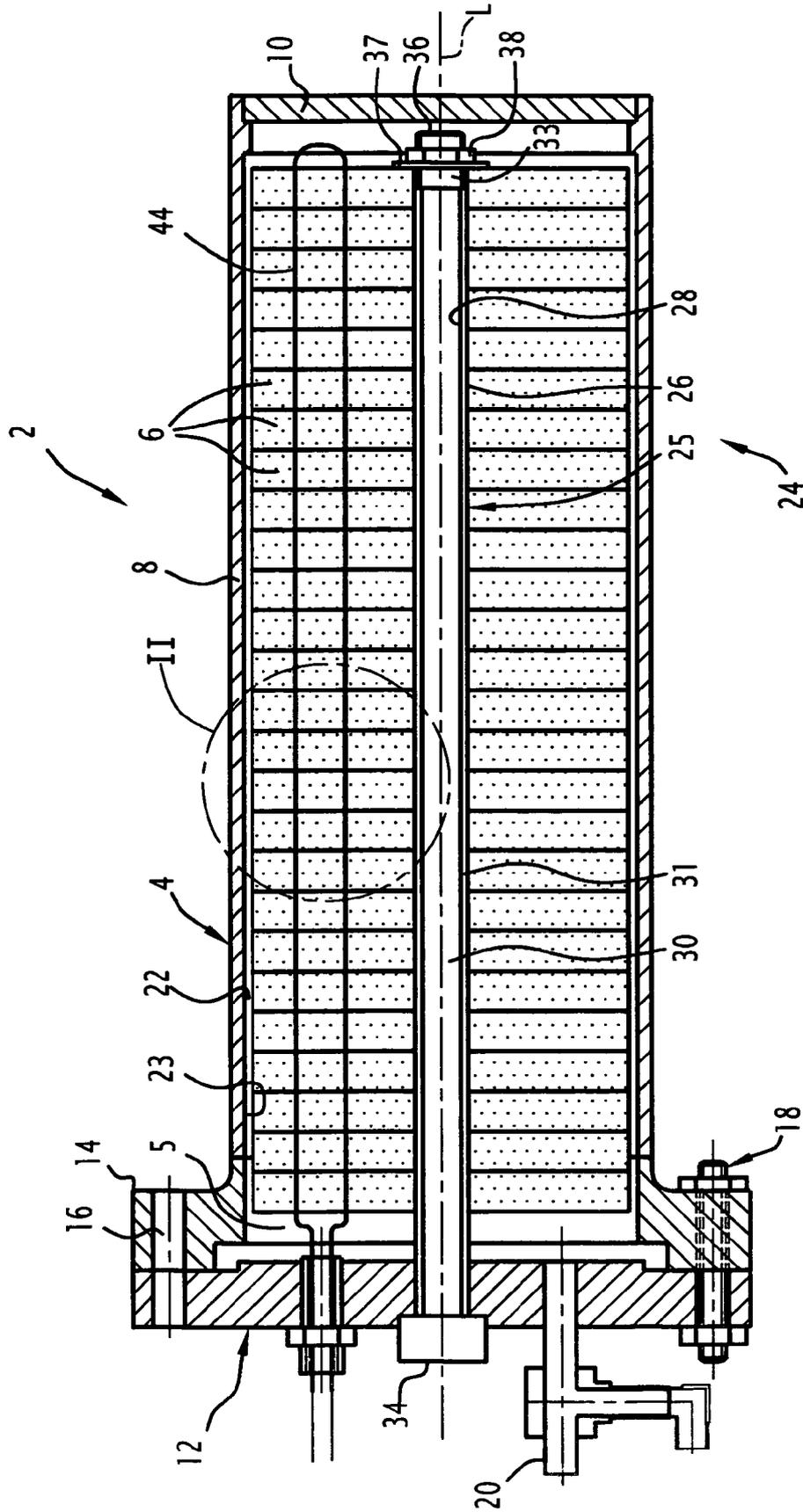


FIG.1

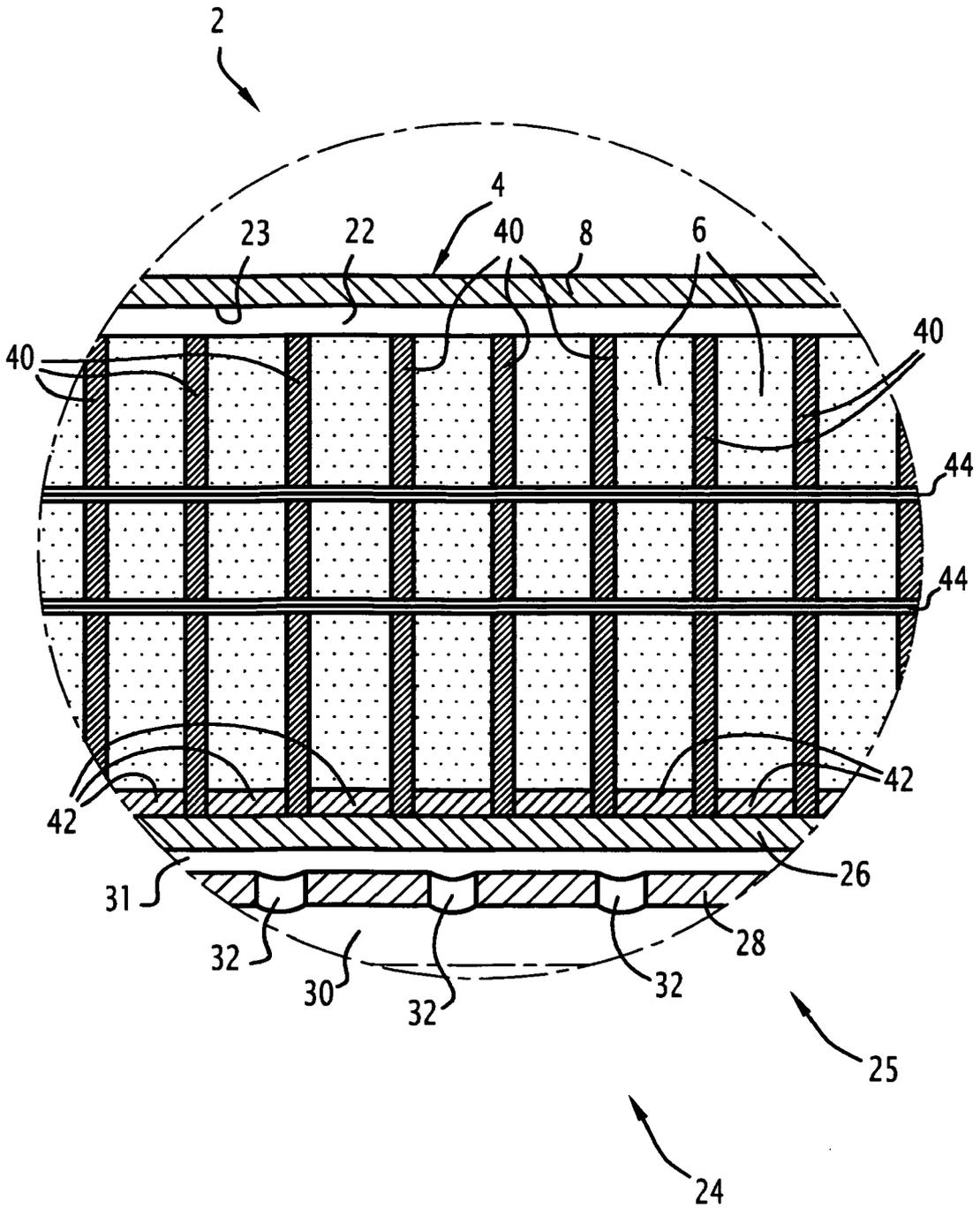


FIG.2

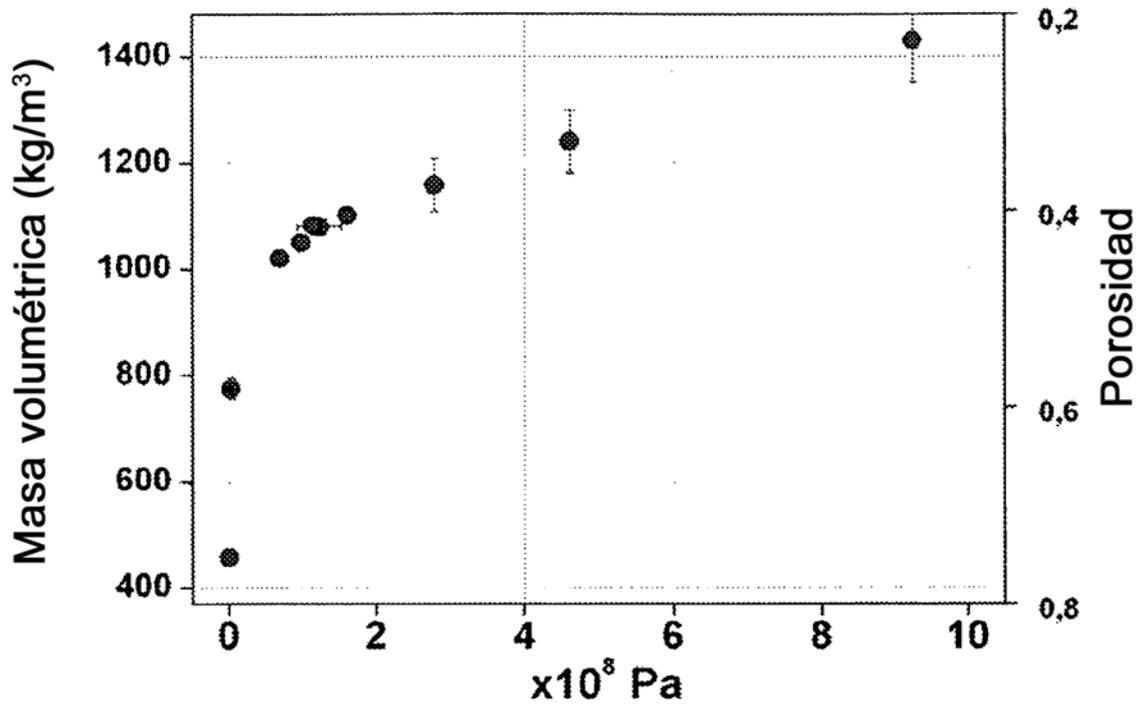


FIG. 3

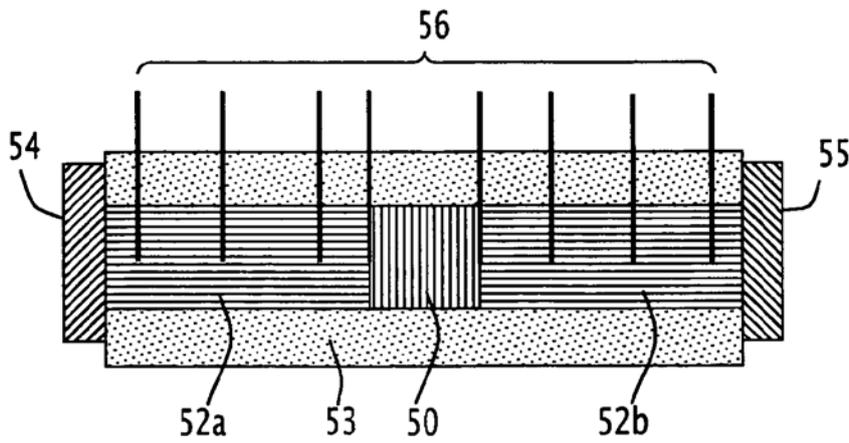


FIG. 4

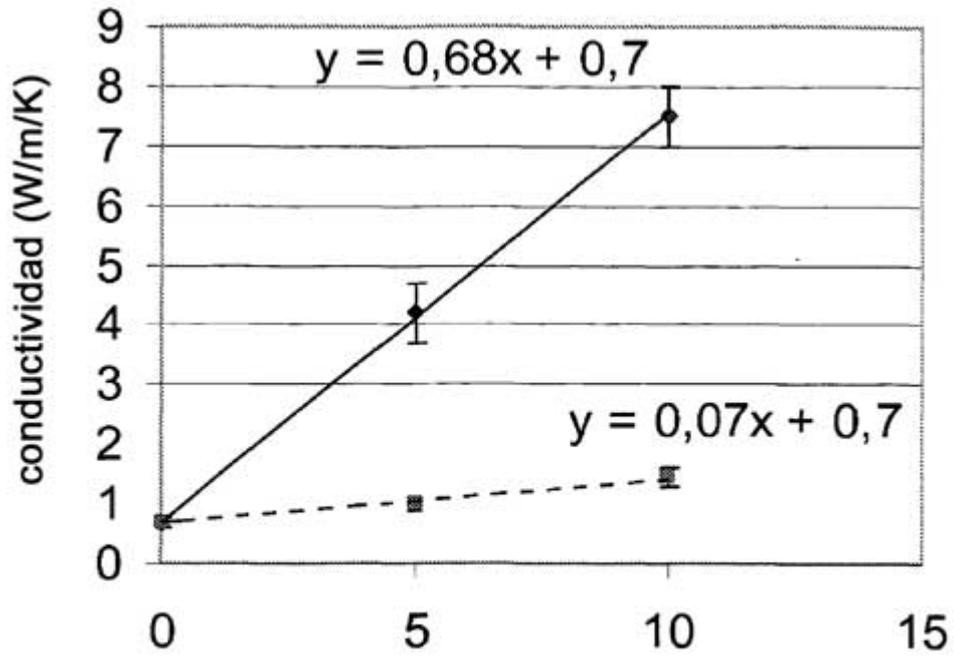


FIG.5

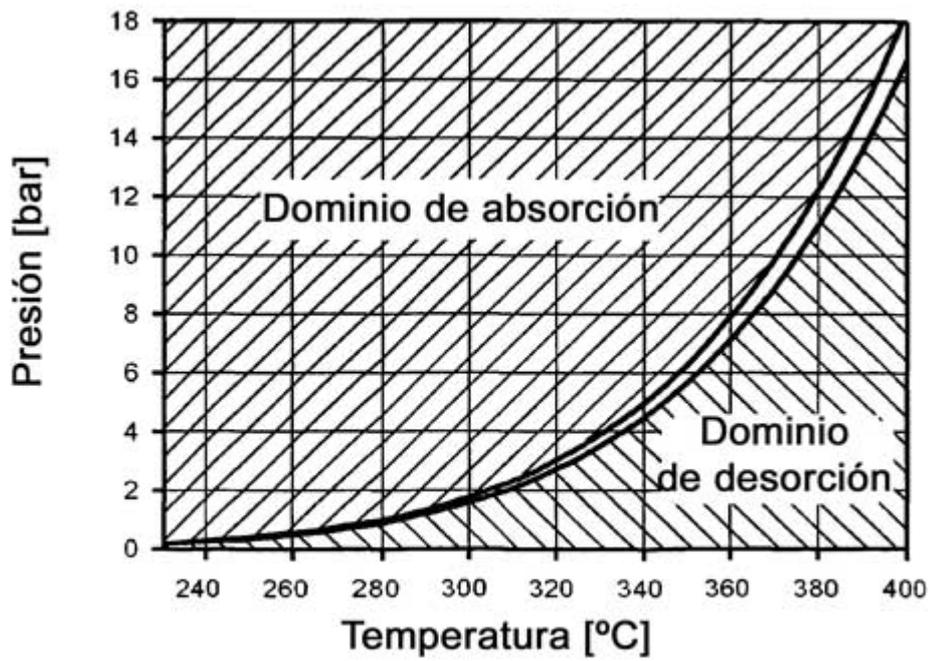


FIG.6

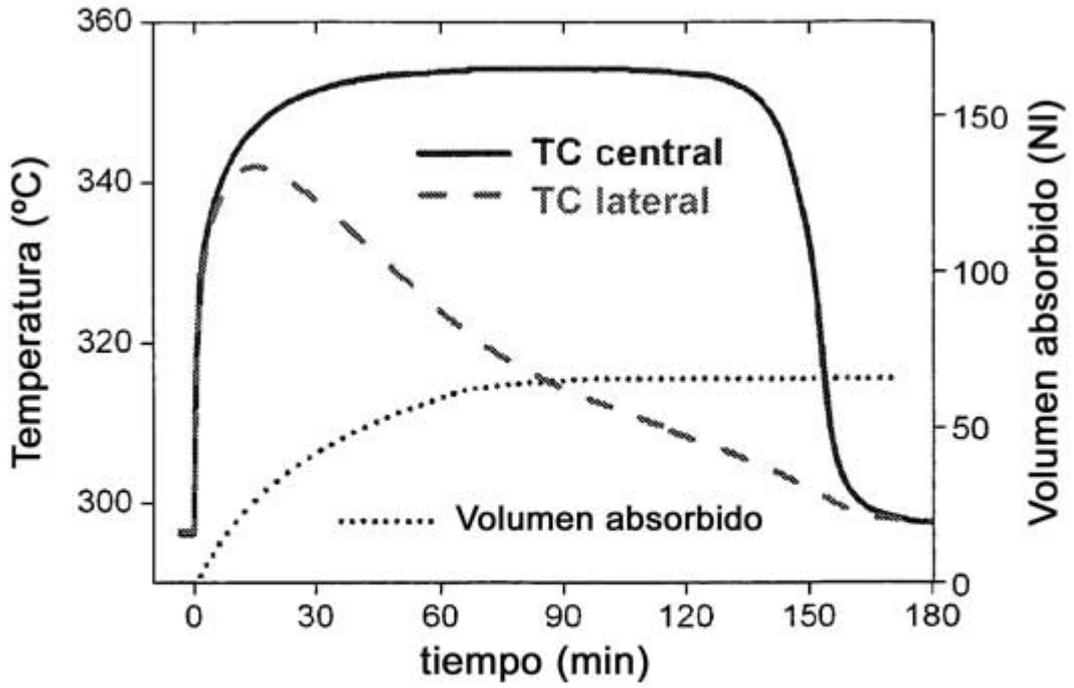


FIG. 7

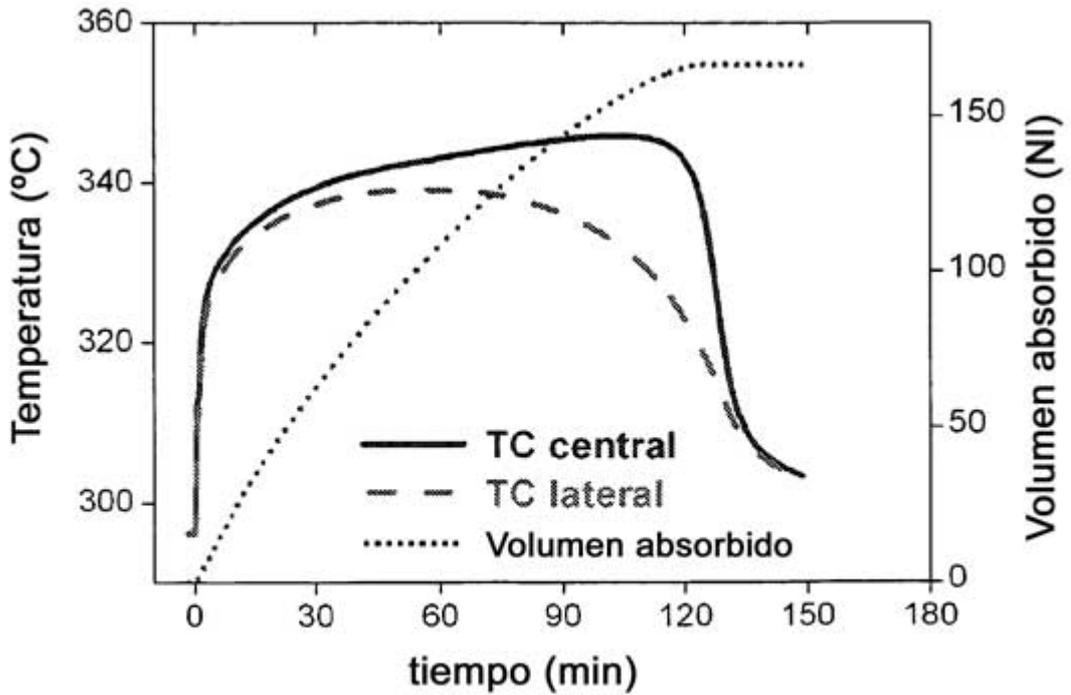


FIG. 8

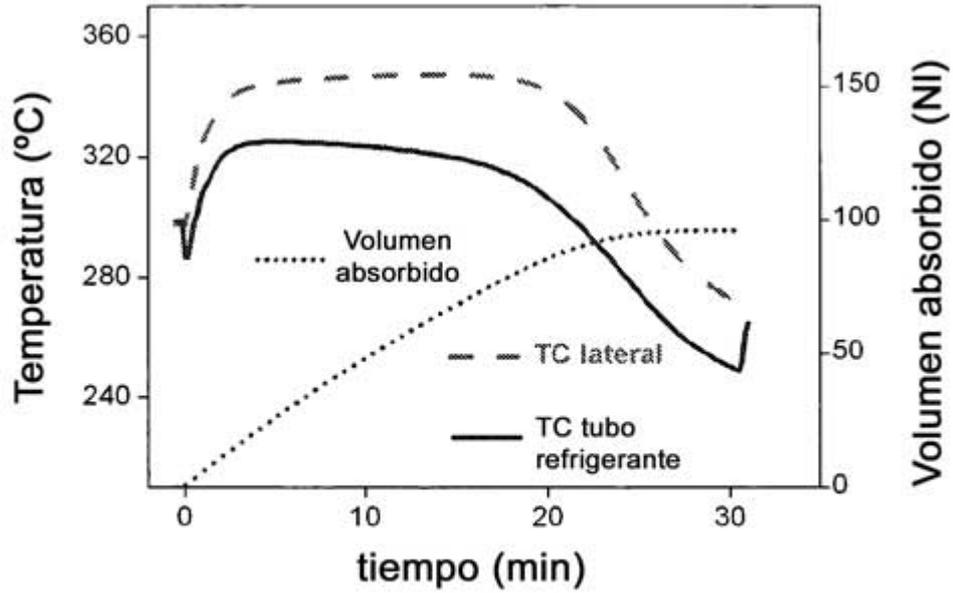


FIG.9

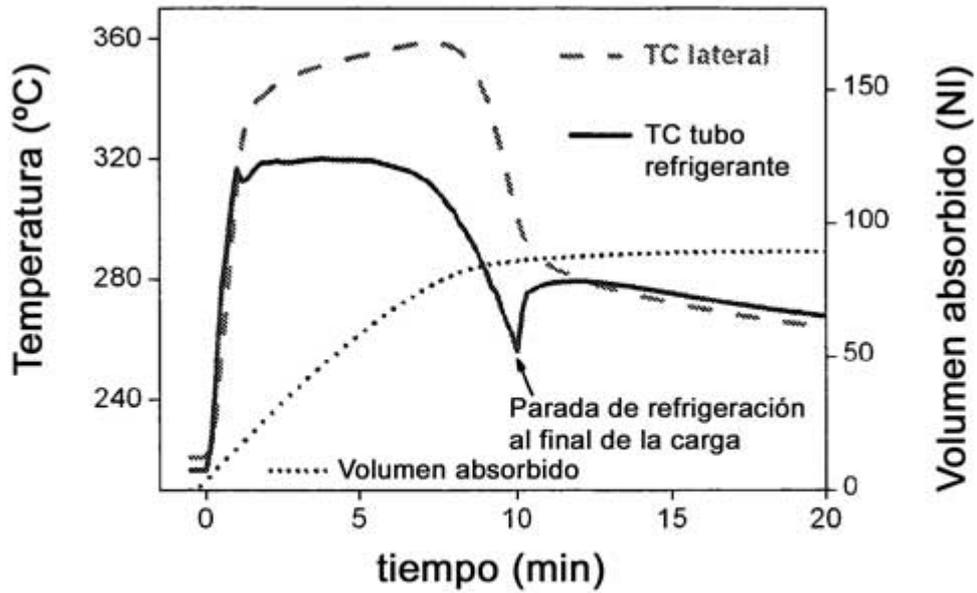


FIG.10

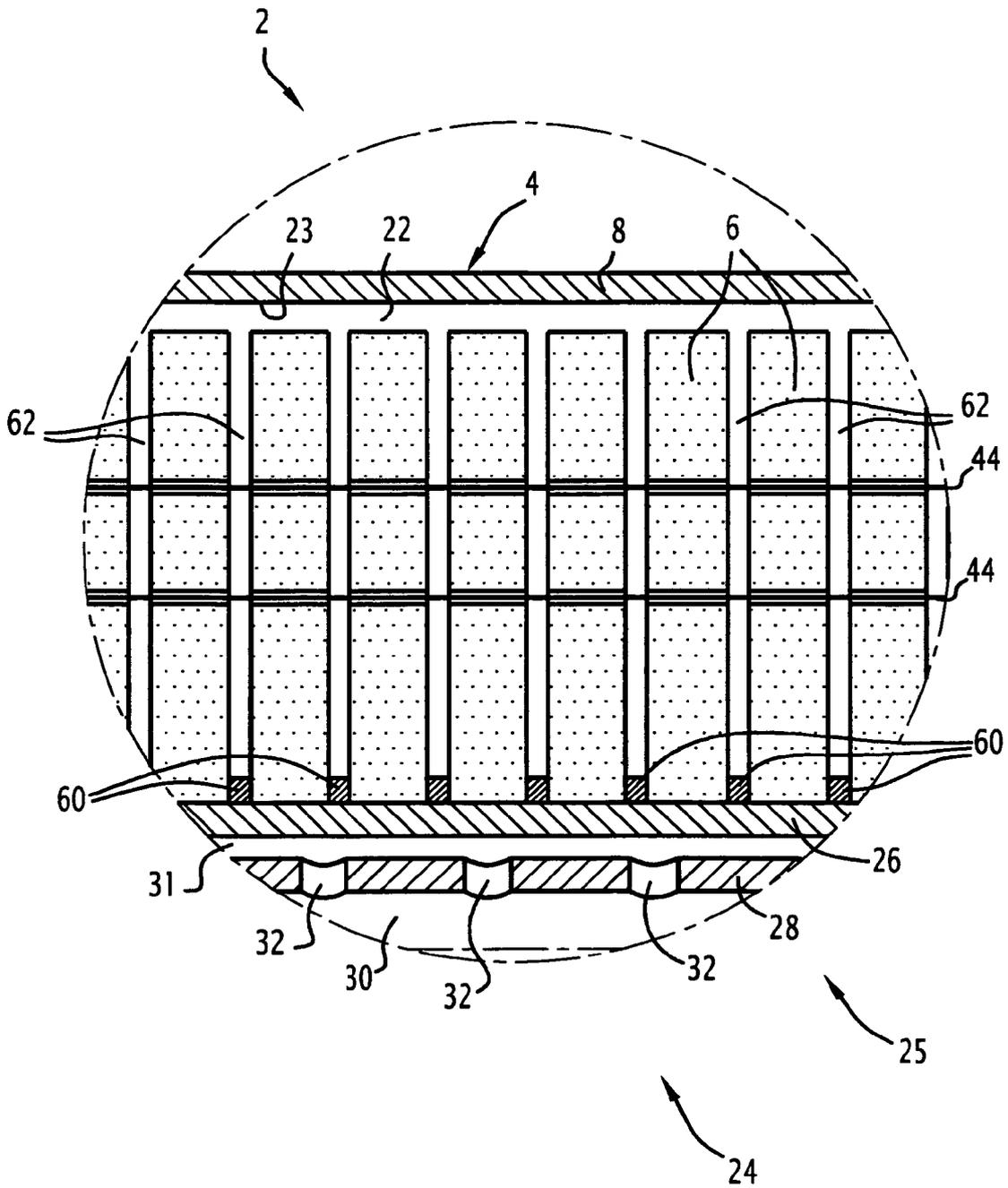


FIG.11