



16 MAY 1972

P. 43.749.-

PHN 3814 C
Spain
VD/MJ

375776

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>601</u> <u>622</u>
SUBCLASE <u>b</u> <u>c</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

Bold

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOELLAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "METODO DE ALMACENAJE, CONSERVACION Y SUBSIGUIENTE
LIBERACION DE GAS HIDROGENO" (Clase Internacional
G22c Bold)

15.5.72

SECRET



La invención se refiere a un compuesto de fórmula bruta AB_nH_m , en que A representa Ca o uno o más elementos de metales de las tierras raras que pueden estar combinados con Th y/o Zr y/o Hf, B representa Ni y/o Co, que puede estar combinado con Fe y/o Cu, n tiene un valor comprendido entre alrededor de 3 y alrededor de 8,5 y m tiene un valor que puede alcanzar hasta alrededor de 8.

El elemento Y es considerado en esta relación, como perteneciendo también a las tierras raras.

Dichos compuestos son compuestos nuevos y tienen la propiedad que por cantidad en peso de AB_n es ligada una gran cantidad de hidrógeno. Además, con combinaciones adecuadas de presión y temperatura son capaces de ceder rápidamente el hidrógeno ligado.

La tabla indica unos pocos ejemplos de compuestos AB_nH_m . De la Tabla puede ser leída que cantidad de hidrógeno está contenida en estos hidruros.

En la Tabla el símbolo La^{K} indica la técnica-mente puro, es decir 85% en peso de La, 10% en peso de Ce, 5% en peso de una mezcla de otros metales de las tierras raras. El símbolo Mm indica "Mischmetall", es decir >50% en peso de Ce, alrededor de 25% en peso de La, 23% en peso de una mezcla de otros metales raros.

Dichos hidruros pueden ser usados con éxito como medios de almacenamiento para el hidrógeno. El hidrógeno almacenado puede ser liberado de manera simple de los hidruros. Además, los hidruros pueden ser utilizados con resultados muy satisfactorios como agentes reductores para reducir compuestos orgánicos.

30
29.1.70.

La invención también se refiere a un material



para absorción de gas hidrógeno con combinaciones dadas de presión de gas hidrógeno y temperatura de trabajo y para liberar gas hidrógeno con otras combinaciones, consistiendo dicho material del compuesto AB_n en forma pulverulenta, en que A representa Ca o uno o más de los elementos de las tierras raras, que pueden ser combinados con Th y/o Zr y/o Hf, y B representa Ni y/o Co, que puede ser combinado con Fe y/o Cu y n tiene un valor comprendido entre alrededor de 3 y alrededor de 8,5.

10 Ejemplos conocidos de materiales ligantes de gas hidrógeno en forma de hidruros o soluciones son U, Pd, Zr, Th_2Al etc. Es también posible retomar el gas hidrógeno a partir de los hidruros o soluciones formadas.

15 La capacidad de dichos materiales de absorber o ceder gas hidrógeno depende de la presión de gas hidrógeno externa y la temperatura de trabajo.

Esto será explicado con referencia al gráfico de la Fig. 1. Para cada uno de dichos materiales pueden ser trazadas isotermas en dicho gráfico, en que la presión de gas hidrógeno P_{H_2} está registrada en la ordenada y la cantidad absorbida de hidrógeno C_H sobre la abscisa. Cada isoterma (siempre que esté asociada con una temperatura que se halla debajo de una temperatura crítica T_K) muestra un recorrido horizontal a una dada presión, la así llamada "meseta". A la presión de la meseta el material con la ayuda de una pequeña variación de presión puede ser inducido a absorber gas hidrógeno en cantidad considerable o a cederlo en un proceso reversible.

30 A partir de este gráfico 1, en que $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_K$, puede leerse que a medida que la temperatura
29.1.70.



T se eleva, aumenta la presión de la meseta y, además, la meseta se torna "más corta". Por ende disminuye la capacidad de absorción y cesión de gas hidrógeno por una pequeña variación de la presión.

5

En el libro de Dallas T. Hurd: "An introduction to the Chemistry of Hydrodes", páginas 180 y 181, unas pocas combinaciones de presión de hidrógeno y de temperatura son mencionadas para UH_3 , que corresponde a la meseta. Por ejemplo están dadas las combinaciones siguientes:

10

Presión de hidrógeno 32,5 mm; temperatura 307°C

Presión de hidrógeno 134 mm; temperatura 357°C

Presión de hidrógeno 1010 mm; temperatura 444°C

15

Dichos materiales pueden ser empleados como buffers de presión de hidrógeno a bajas presiones. Las temperaturas de trabajo son entonces comparativamente elevadas.

20

Además estos materiales son usados como agentes para separar gas hidrógeno de mezclas de gas. El hidrógeno absorbido puede ser retomado del hidruro o de la solución en una forma muy pura. También en este caso se cumple que las temperaturas de trabajo, es decir las temperaturas a las que es obtenida una adecuada presión de meseta, son comparativamente elevadas. Es cierto que estas temperaturas pueden ser elegidas más bajas, pero la presión de meseta cae entonces a un valor bajo frecuentemente inservible.

25

Las antes mencionadas sustancias no son satisfactorias, particularmente si se desea para la absorción y desprendimiento de gas hidrógeno, que sea realizado con una velocidad técnicamente adecuada, a una presión de,

30

29.1.70.

4 FEB 1970

por ejemplo, 1 atmósfera, en que la temperatura de trabajo tiene que ser aproximadamente la temperatura ambiente.

Debe notarse que Ni y/o Co pueden ser parcialmente reemplazados por unos pocos otros elementos tales como Fe, Cu, etc. sin afectar seriamente dichas propiedades favorables con respecto a la absorción y desprendimiento de gas hidrógeno.

Aparte de dichos usos como buffers para bajas presiones de hidrógeno y como agentes para separación de hidrógeno de una mezcla de gas, y para liberarlo a continuación en un estado de gran pureza, el material de acuerdo con la invención es particularmente empleado como un medio de almacenaje para gas hidrógeno.

Las ventajas específicas del material en esta relación, en comparación con materiales conocidos son:

1. A temperatura ambiente y a una presión de gas hidrógeno de menos de 100 atms. (la presión requerida depende del material empleado) absorbe grandes cantidades de gas hidrógeno. Por ejemplo, es absorbido gas hidrógeno, 0,080 g por cm cúbico, por LaNi_5 polvo de una densidad de empaquetamiento de 65%, a una presión de gas hidrógeno de 5 atmósferas. La densidad del gas hidrógeno en el material puede ser del orden de la del hidrógeno líquido. Por ejemplo, esta densidad puede corresponder con la del gas hidrógeno en una "botella" a una presión de 1000 atms.

En el gráfico de la Fig. 2 está indicado como se conforman las isoterms para el LaNi_5 , el curso general de lo cual está dado en la Fig. 1.

Para evitar que el gas hidrógeno se desprenda del material, es necesario mantener una presión externa

30
29.1.70.

4 FEB 1970

de hidrógeno de al menos la presión de la meseta.

2.- El gas hidrógeno puede ser retomado del material en una forma muy simple: a temperatura ambiente y a presión atmosférica substancialmente la cantidad total de gas hidrógeno se desprende del material. Por ejemplo, con LaNi_5 , 85% de gas hidrógeno se desprende en 20 min. ver gráfico de la Fig. 3.

En la Tabla adjunta, las propiedades de absorción y desorción para gas hidrógeno están dadas para unos pocos materiales de acuerdo con la invención. Las mediciones correspondientes se han llevado a cabo sobre materiales teniendo un tamaño de grano promedio similar de alrededor de 50 μm a la misma temperatura, es decir 21°C, con un tiempo de carga de 2 horas y una presión de carga de 60 atms, a menos que se especifique de otra manera.

En el gráfico de la Fig. 3 está indicado hasta que grado para LaNi_5 la cantidad de gas hidrógeno liberado depende del tiempo a diferentes temperaturas de trabajo y a una presión externa de 1 atm. Está indicado además, (curva punteada) cual es esta dependencia a una temperatura de trabajo de 20°C para $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}_5$.

De este gráfico resultará claro que la velocidad de desprendimiento de gas hidrógeno del material LaNi_5 aumenta con una temperatura más elevada.

En vista de que este gráfico proporciona una curva de desprendimiento para el material $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}_5$ a una temperatura de 20°C y una presión externa de 1 atm., resulta también que cuando el La es parcialmente reemplazado por Zr, la absorción y desorción del gas hidrógeno son aceleradas a la misma temperatura de trabajo y presión ex

30
29.1.70.



terna.

Se encontró que luego de haber estado expuesto por dos horas a una presión de gas hidrógeno de 60 atms. a 2100 algunos materiales de acuerdo con la invención no estaban aun saturados. Para alcanzar la saturación del material $\text{La}_2\text{Ni}_9\text{Cu}$, por ejemplo, se encontró que requería carga por 16 horas, siendo las demás condiciones las mismas, mientras que este tiempo para el YbNi_5 alcanzaba aun a 100 horas.

Se ha encontrado que a medida que, un material de acuerdo con la invención ha absorbido y desorbido gas hidrógeno varias veces, aumenta la capacidad de absorción.

Este incremento es en general leve. Sin embargo, como se ha indicado en la Tabla, este incremento en la capacidad de absorción del material SmCo_5 es considerable, por ejemplo alrededor de 50%.

La invención además se refiere a un método de almacenaje, mantenimiento y subsiguiente liberación de gas hidrógeno a una temperatura dada en y fuera de un material respectivamente y se caracteriza porque este material se forma por un material de acuerdo con la invención, que es expuesto para almacenar gas hidrógeno a una presión de gas hidrógeno durante un tiempo, dado, excediendo dicha presión la presión de meseta a una temperatura de trabajo, en que subsiguientemente durante el almacenamiento del gas hidrógeno el material permanece expuesto a esta presión de gas hidrógeno y en que para liberar el gas hidrógeno el material es expuesto a una presión de gas hidrógeno menor que la presión de meseta a una temperatura de trabajo.

30
29.1.70.

Como resultará claro del gráfico de la Fig. 1, cada temperatura preseleccionada está asociada con una presión de gas hidrógeno de meseta definida. La presión mínima requerida durante el proceso de almacenaje de gas hidrógeno - una presión que excede ligeramente la presión de meseta - dependerá por lo tanto de la temperatura de trabajo elegida y, como será también evidente de la Fig. 1, esta presión será mayor, cuanto mayor sea la temperatura de trabajo. Aun durante el almacenamiento esta presión de gas hidrógeno, externa, debe ser mantenida como un mínimo.

Durante el desprendimiento del gas hidrógeno del material la presión externa de gas hidrógeno deberá ser ligeramente inferior que la presión de meseta a la temperatura establecida.

A temperatura ambiente esta presión, por ejemplo, para LaNi_5 es ligeramente inferior que 4 atm.

La invención se refiere también a un recipiente a presión para almacenaje, mantenimiento y liberación de gas hidrógeno. Dicho recipiente de presión comprende un receptáculo que tiene una abertura obturable y se caracteriza de acuerdo con la invención en que el receptáculo contiene un material de acuerdo con la invención. Como material, es evidente, el receptáculo del recipiente de presión puede contener una mezcla de materiales de acuerdo con la invención.

Tal recipiente de presión se muestra en forma esquemática en la figura 4. Comprende un receptáculo 1 teniendo una pared 2, estando el material 3 contenido en dicho receptáculo 1. Este material puede fácilmente absor-

30
29.1.70.



ber y liberar gas hidrógeno. El receptáculo 1 tiene una
abertura obturable 4.

5 A través de la abertura 4, puede pasarse gas
hidrógeno hacia el interior del receptáculo 1. El mate-
rial 3 es capaz de absorber gas hidrógeno. Cuando se cie
10 rra la abertura 4, luego que el gas hidrógeno ha sido in
troducido en el recipiente de presión y ha sido absorbido
por el material 3, la presión de gas hidrógeno en el reci-
piente de presión sobre el material 3 se ajustará por sí
15 misma a un equilibrio dado. Esta presión de equilibrio
(suponiendo que luego de la saturación del material 3 no
se ha mandado hidrógeno adicional en el recipiente) será
ligeramente superior que la presión de meseta a la tempe-
ratura de trabajo establecida. Esta presión de equilibrio
20 mantiene constante la cantidad de gas hidrógeno en el ma-
terial 3.

La pared 2 del receptáculo 1 debe tener rigi-
dez mecánica tal que pueda soportar la presión de equili-
brio reinante en el recipiente. A temperatura ambiente es
25 ta presión de equilibrio se encuentra por debajo de 100
atm. para todos los materiales 3, mencionados de acuerdo
con la invención.

La gran ventaja de un recipiente de presión
de acuerdo con la invención en comparación con las bote-
25 llas de gas hidrógeno reside en que mientras que la presión
a resistir por la pared del recipiente de presión de acuer-
do con la invención es ligeramente - y con algunos mate-
riales aun considerablemente - inferior a la que debe ser
resistida por la pared de dicha "botella", la cantidad de
gas hidrógeno almacenado es considerablemente mayor.

30
29.1.70.

4 FEB 1970



Mediante el uso de recipientes de presión de acuerdo con la invención el almacenaje y el transporte de gas hidrógeno puede ser materialmente simplificado, lo que significa una gran economía.

5 Un recipiente de presión de acuerdo con la invención puede ser empleado con máquinas que "emplean" gas hidrógeno, por ejemplo, el refrigerador a gas frío y el motor a gas caliente, ambos en que el gas hidrógeno es el medio de trabajo. Durante la operación una cantidad de este gas escapa constantemente y debe ser repuesto. Hasta
10 ahora esto se ha realizado mediante gas almacenado en una botella de gas hidrógeno. Particularmente es notable con respecto al uso del motor de gas caliente en vehículos la ventaja del uso de un recipiente de presión de acuerdo con
15 la invención; la cantidad de gas hidrógeno que puede ser conducido por unidad de volumen es considerablemente mayor.

Una realización de un recipiente de presión de acuerdo con la invención, es totalmente llenado con
20 polvo de LaNi_5 , o el hidruro del mismo, como material absorbente de gas hidrógeno.

A temperatura ambiente el polvo de LaNi_5 absorbe gas hidrógeno a una presión de, por ejemplo, 5 atm. También una presión menor proporciona el resultado deseado.
25

La presión de equilibrio alcanzada en el recipiente luego del cierre de la abertura de entrada del receptáculo, era ligeramente inferior que 4 atm.

La invención además, se refiere a un método de almacenaje, mantenimiento y subsiguiente liberación de gas.

30
29.1.70.



hidrógeno en y fuera del recipiente de presión respectivamente de acuerdo con la invención. Este método se caracteriza porque es introducido gas hidrógeno, a través de la abertura obturable en el recipiente de presión, hasta que es alcanzada la presión de hidrógeno requerida, allí dentro, presión que es mantenida mediante el suministro de gas hidrógeno hasta que el material no absorbe más gas hidrógeno, luego de lo cual la abertura es cerrada y en que la abertura es abierta para liberar el gas hidrógeno para que fluya en un espacio teniendo una presión de gas hidrógeno inferior que la presión de meseta establecida.

Con el objeto de hacer que el material en el receptáculo absorba gas hidrógeno es necesario elevar la presión de gas hidrógeno sobre dicho material, primero a un valor que excede ligeramente la presión de meseta establecida. Cuando subsiguientemente esta presión es mantenida mediante el suministro de nuevo gas hidrógeno, el material puede ser saturado con gas hidrógeno. Cuando con el mismo suministro de gas hidrógeno fresco, la presión sobre el material comienza a elevarse, es decir, cuando el punto de saturación es alcanzado, la abertura de entrada del receptáculo es cerrada y se establece dicha presión de equilibrio sobre el material.

Para inducir al gas hidrógeno a fluir afuera, la presión de gas hidrógeno afuera del recipiente de presión tiene que ser inferior que la presión de equilibrio en el recipiente.

Es una ventaja particular poder utilizar dicho método a temperatura ambiente y en un espacio a presión atmosférica.

30
29.1.70.

375776



4 FEB 1970

Cuando la presión total afuera del recipiente de presión es mayor que la presión de equilibrio sobre el material en el receptáculo, mientras que la presión de gas hidrógeno afuera del recipiente de presión es inferior que la presión de equilibrio, gas hidrógeno fluirá afuera del material, afuera de la abertura en el recipiente, es to es cierto, pero al mismo tiempo fluirá aire a través de la abertura hacia el interior, con lo que el gas hidrógeno que emana será, por decirlo así, diluido.

En una realización preferida del método de la invención se cuida tener el flujo de gas hidrógeno fuera en un espacio teniendo una presión total inferior que la presión de meseta establecida.

Los materiales de acuerdo con la invención, y particularmente aquellos correspondientes a la fórmula $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$, en que x se halla entre 0,4 y 1 son muy adecuados por su capacidad de absorción de hidrógeno para ser empleados como un electrodo en una célula galvánica. Estos materiales son capaces de absorber grandes volúmenes de gas hidrógeno sin comprender presiones excesivamente elevadas. En esta realización, puede hacerse referencia al uso de los materiales para protección en acumuladores de níquel-cadmio con el objeto de evitar la formación de una presión de hidrógeno excesivamente elevada en el almacenaje, carga o descarga.

Los ejemplos siguientes ilustran el uso de LaNi_5 , como un electrodo de absorción de hidrógeno en una celda galvánica. Un trozo de LaNi_5 de 6 g fue puesto en contacto por 100 horas con 400 ml de una solución ClNa 10% en peso. Durante este tiempo se estableció un desa-

30
29.1.70.

375776



5 rrollo de gas de menos de 0,1 ml. Luego 35 g de LaNi_5 en polvo grueso fueron introducidos en la parte inferior de un recipiente de vidrio, a través de cuya base se hizo pa
5 sar una varilla de carbón. Como electrolito fue introducida una solución acuosa de ClNa 10% en peso y como electrodo fue utilizado un alambre de platino. En la parte su
10 perior el recipiente estaba provisto con un tubo calibrado colector de gas en el que cualquier cantidad de gas desarrollado podía ser medido. Una corriente de 36,8 mA pasó a través de la celda, por 60 minutos, mientras LaNi_5 formó el cátodo. El desarrollo de gas observado en el cáto
do era inferior a 0,1 ml, mientras que la carga eléctrica que pasó a través de la celda, correspondió a 11,1 ml de gas hidrógeno.

15 En otro experimento el alambre de platino fue reemplazado por un electrodo de zinc. La celda galvánica resultante fue corto-circuitada por un miliamperímetro. La corriente de corto-circuito encontrada era inicialmente de 36 mA. Luego de 80 minutos bajó a 21 mA. En este ins-
20 tante no se pudo observar desarrollo medible de gas.

Habiendo así particularmente descripto y determinado la naturaleza de la invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se declara que el objeto principal de la misma, en el sentido del Art.
25 19 de la Ley 111, y las distintas realizaciones del mismo, están definidos, en lo que a su alcance y reivindicación de propiedad y derecho exclusivo se refiere, en las cláusulas que forman parte inseparable de la presente memoria descriptiva y que siguen a continuación:



4 F

T A B L A

$AB_n H_m$	AB_n	cm^3/H_2 por g AB_n	cm^3/H_2 de presión y temperatura Standard por $cm^3 AB_n$ (70% densidad)	Presión de meseta a 2100 in atm.	Particularidades
$LaNi_5H_6,45$	$LaNi_5$	167	900	3,5	Ver gráfico de liberación en fig. 3
$La_0,95Ce_0,05Ni_5H_6,85$	$La_0,95Ce_0,05Ni_5$	165	880	5	
$La_0,9Ce_0,1Ni_5H_6,76$	$La_0,9Ce_0,1Ni_5$	175	1014	3,5	
$La_0,85Ce_0,15Ni_5H_6,84$	$La_0,85Ce_0,15Ni_5$	177	1033	3,5	
$La_0,80Ce_0,20Ni_5H_6,95$	$La_0,80Ce_0,20Ni_5$	180	1053	4,7	
$La_0,75Ce_0,25Ni_5H_6,95$	$La_0,75Ce_0,25Ni_5$	180	1057	4,5	
$La_0,70Ce_0,30Ni_5H_7,00$	$La_0,70Ce_0,30Ni_5$	181	1064	5,5	
$La_0,65Ce_0,35Ni_5H_6,72$	$La_0,65Ce_0,35Ni_5$	174	1020	6,6	
$La_0,60Ce_0,40Ni_5H_7,03$	$La_0,60Ce_0,40Ni_5$	182	1076	9	
$La_0,50Ce_0,50Ni_5H_7,15$	$La_0,50Ce_0,50Ni_5$	185	1099	11,8	Para Ce > 0,45 se encontró que se podía obtener un máximo de carga solo a una presión considerablemente excedida de la presión de meseta. En este ejemplo se usó una presión de 100 atm.

375776

375776

T A B L A

AB_nH_m	AB_n	cm^3/H_2 por g AB_n	cm^3/H_2 de presi6 peratura Standar AB_n (70% densida
$LaNi_5H_{6,45}$	$LaNi_5$	167	900
$La_{0,95}Ce_{0,05}Ni_5H_{6,85}$	$La_{0,95}Ce_{0,05}Ni_5$	165	880
$La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_5H_{6,76}$	$La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_5$	175	1014
$La_{0,85}Ce_{0,15}Ni_5H_{6,84}$	$La_{0,85}Ce_{0,15}Ni_5$	177	1033
$La_{0,80}Ce_{0,20}Ni_5H_{6,95}$	$La_{0,80}Ce_{0,20}Ni_5$	180	1053
$La_{0,75}Ce_{0,25}Ni_5H_{6,95}$	$La_{0,75}Ce_{0,25}Ni_5$	180	1057
$La_{0,70}Ce_{0,30}Ni_5H_{7,00}$	$La_{0,70}Ce_{0,30}Ni_5$	181	1064
$La_{0,65}Ce_{0,35}Ni_5H_{6,72}$	$La_{0,65}Ce_{0,35}Ni_5$	174	1020
$La_{0,60}Ce_{0,40}Ni_5H_{7,03}$	$La_{0,60}Ce_{0,40}Ni_5$	182	1076
$La_{0,50}Ce_{0,50}Ni_5H_{7,15}$	$La_{0,50}Ce_{0,50}Ni_5$	185	1099

375776

29.1.70.



de presión y tem-
peratura Standard por cm³
(% densidad).

Presión de
meseta a
21°C in atm.

Particularidades

900	3,5	Ver gráfico de liberación en fig. 3
880	5	
1014	3,5	
1033	3,5	
1053	4,7	
1057	4,5	
1064	5,5	
1020	6,6	
1076	9	
1099	11,8	para $C_e > 0,45$ se encontró que se podía obtener un máximo de carga solo a una presión considerablemente excedida de la presión de meseta. En este ejemplo se usó una presión de 100 atm.

375776



4 FEB

(Continuación)

$\text{La}^{\text{M}}_0,50\text{Yb}_0,50\text{Ni}_5\text{H}_6,84$	$\text{La}^{\text{M}}_0,50\text{Yb}_0,50\text{Ni}_5$	177	1042	8	La^{M} = La técnicamente puro, es decir 85% en peso de La , 10% en peso de Ce ; Yb = "mixed metal", es decir > 50% en peso de Ce , alrededor de 25% en peso de La , el resto otros elementos de las tierras raras
$\text{La}_0,80\text{Y}_0,20\text{Ni}_5\text{H}_6,79$	$\text{La}_0,80\text{Y}_0,20\text{Ni}_5$	180	960	8	
$\text{La}_0,90\text{Zr}_0,10\text{Ni}_5\text{H}_6,30$	$\text{La}_0,90\text{Zr}_0,10\text{Ni}_5$	165	880	5	
$\text{LaNi}_4,5\text{Cu}_0,5\text{H}_0,21$	$\text{LaNi}_4,5\text{Cu}_0,5$	160	865	10	$\text{LaNi}_4,5\text{Cu}_0,5$ tuvo que ser cargado por 16 horas antes de alcanzar saturación
$\text{La}_0,5\text{Ca}_0,5\text{Ni}_5\text{H}_4,99$	$\text{La}_0,5\text{Ca}_0,5\text{Ni}_5$	146	710	15	
$\text{CaNi}_5\text{H}_2,98$	CaNi_5	100	435	15	
$\text{SmCo}_5\text{H}_3,02$	SmCo_5	76	430	4,5	El máximo de carga fue alcanzado solo luego de unas pocas repeticiones de absorción y desorción
$\text{YbNi}_5\text{H}_1,46$	YbNi_5	35	160	-	100 horas de carga
$\text{La}_0,50\text{Sm}_0,50\text{Ni}_2,5$	$\text{La}_0,50\text{Sm}_0,50\text{Ni}_2,5$	86	470	-	
$\text{Co}_2,5\text{H}_3,36$	$\text{Co}_2,5$				
$\text{La}^{\text{M}}\text{Ni}_5\text{H}_6,45$	$\text{La}^{\text{M}}\text{Ni}_5$	180	1045	2,5	

375776

375776

(Continuación)

$\text{La}_{0,50}^{\text{Mm}}\text{Mm}_{0,50}\text{Ni}_5\text{H}_{6,84}$	$\text{La}_{0,50}^{\text{Mm}}\text{Mm}_{0,50}\text{Ni}_5$	177	1042
$\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{Ni}_5\text{H}_{6,79}$	$\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{Ni}_5$	180	960
$\text{La}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{Ni}_5\text{H}_{6,30}$	$\text{La}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{Ni}_5$	165	880
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}\text{H}_{0,21}$	$\text{LaNi}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}$	160	865
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ni}_5\text{H}_{4,99}$	$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ni}_5$	146	710
$\text{CaNi}_5\text{H}_{2,98}$	CaNi_5	100	435
$\text{SmCo}_5\text{H}_{3,02}$	SmCo_5	76	430
$\text{YbNi}_5\text{H}_{1,46}$	YbNi_5	35	160
$\text{La}_{0,50}\text{Sm}_{0,50}\text{Ni}_{2,5}$	$\text{La}_{0,50}\text{Sm}_{0,50}\text{Ni}_{2,5}$		
$\text{Co}_{2,5}\text{H}_{3,36}$	$\text{Co}_{2,5}$	86	470
$\text{La}_{0,50}\text{Ni}_5\text{H}_{6,45}$	$\text{La}_{0,50}\text{Ni}_5$	180	1045

375776

9.1.70.

4 FEB



1042	8	La ^{III} = La técnicamente puro, es decir 85% en peso de La, 10% en peso de Ce; Mm = "mixed metal", es decir > 50% en peso de Ce, alrededor de 25% en peso de La, el resto otros elementos de las tierras raras
960	8	
880	5	
865	10	LaNi _{4,5} Cu _{0,5} tuvo que ser cargado por 16 horas antes de alcanzar saturación
710	15	
435	15	
430	4,5	El máximo de carga fue alcanzado solo luego de unas pocas repeticiones de absorción y desorción
160	-	100 horas de carga
470	-	
1045	2,5	

375776

16 MAYO 1969



5 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Holanda, el 24 de Enero de 1969, bajo el número 6901276 y 23 de Abril de 1969, bajo el número 6906305, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Método de almacenaje, conservación y subsiguiente liberación de gas hidrógeno a una temperatura dada en y fuera de un material, respectivamente, caracterizado porque dicho material consiste en un compuesto AB_n en forma pulverulenta, en que A representa Ca o uno o más de
20 los elementos de las tierras raras, que pueden ser combinados con Th y/o Zr y/o Hf, B representa Ni y/o Co, que puede estar combinado con Fe y/o Cu, y n tiene un valor comprendido entre alrededor de 3 y alrededor de 8,5, en el que para almacenar el gas hidrógeno el material expuesto por algún tiempo a una presión de hidrógeno externa que excede la presión de la meseta a la temperatura de trabajo, en el que subsiguientemente durante el almacenaje del gas

15.5.72

375776

16 MAY 1972



hidrógeno el material queda expuesto a dicha presión de gas hidrógeno y en el que para liberar el gas hidrógeno el material es expuesto a una presión de gas de hidrógeno inferior a la presión de la meseta a la temperatura de trabajo.

5

2º.- Método de almacenaje, conservación y subsiguiente liberación de gas hidrógeno, según la reivindicación 1, en y fuera de un recipiente de presión, respectivamente, que comprende un receptáculo que tiene una abertura obturable y en el que está alojado un material como el que antes se ha definido, caracterizado porque a través de la abertura obturable se introduce gas hidrógeno en el recipiente de presión hasta que es obtenida la presión de gas hidrógeno requerida, presión que es mantenida mediante el suministro de gas hidrógeno hasta que el material no absorbe más gas hidrógeno, luego de lo cual la abertura es cerrada y en que es abierta la abertura del recipiente para liberar el gas hidrógeno saliendo en un espacio teniendo una presión de gas hidrógeno inferior que la presión establecida en la meseta.

10

15

20

3º.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el gas hidrógeno fluye hacia afuera a temperatura ambiente hacia un espacio que tiene presión atmosférica.

25

4º.- Método según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el gas hidrógeno fluye hacia afuera en un espacio teniendo una presión total inferior a la presión de meseta establecida.

5º.- Método de almacenaje, conservación y subsiguiente liberación de gas hidrógeno.

375776

15.5.72

16 MAYO



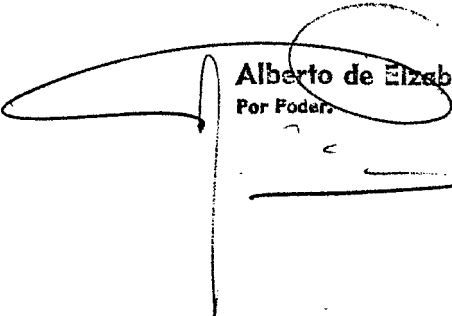
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 MAYO 1972

Madrid,

P.A.


Alberto de Elizaburu
Por Poder.

AVS. 15.5.72

- 18 -

375776

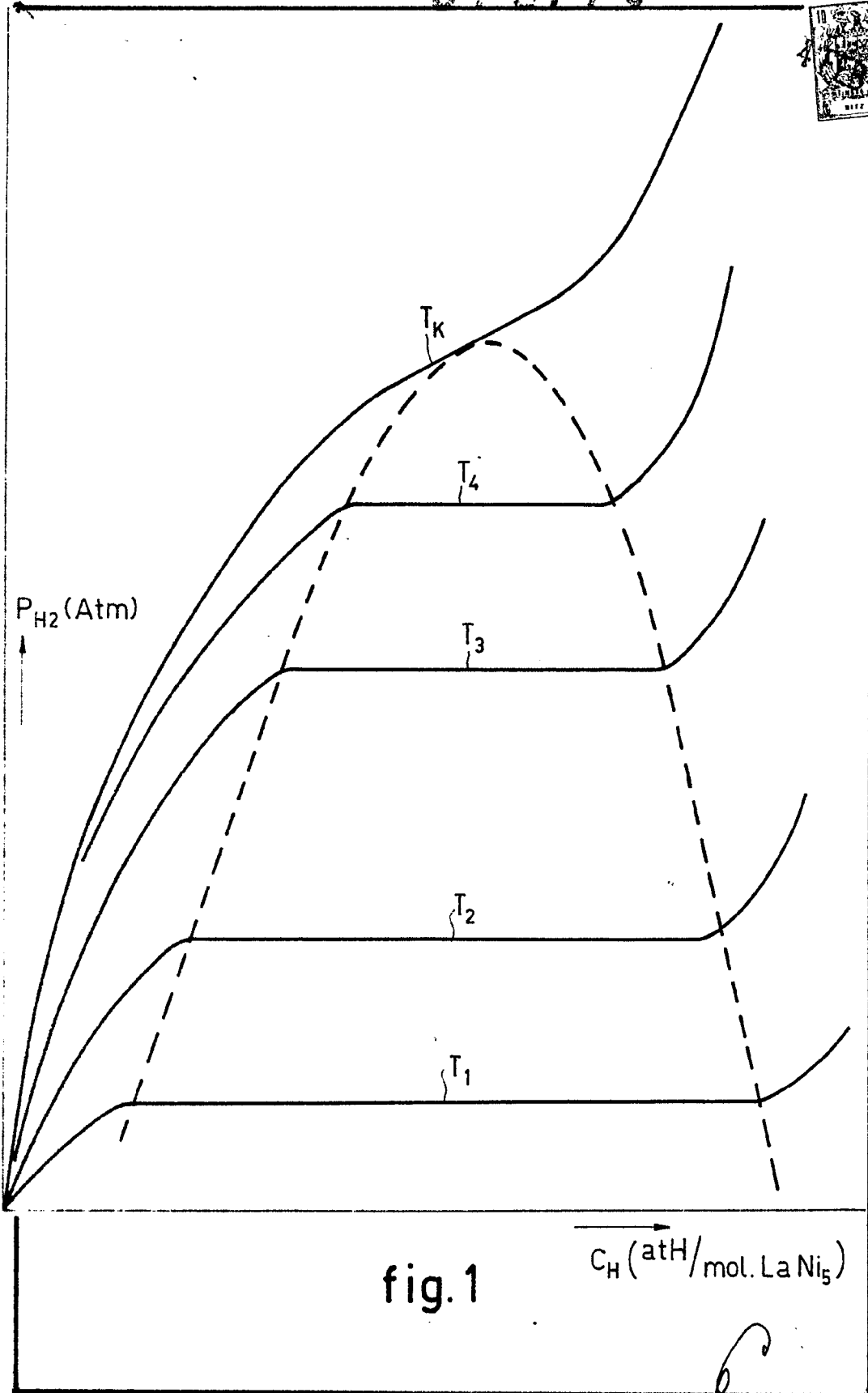


fig. 1

C_H (atH/mol. LaNi₅)

Albertus de Man
For Voer.

4F

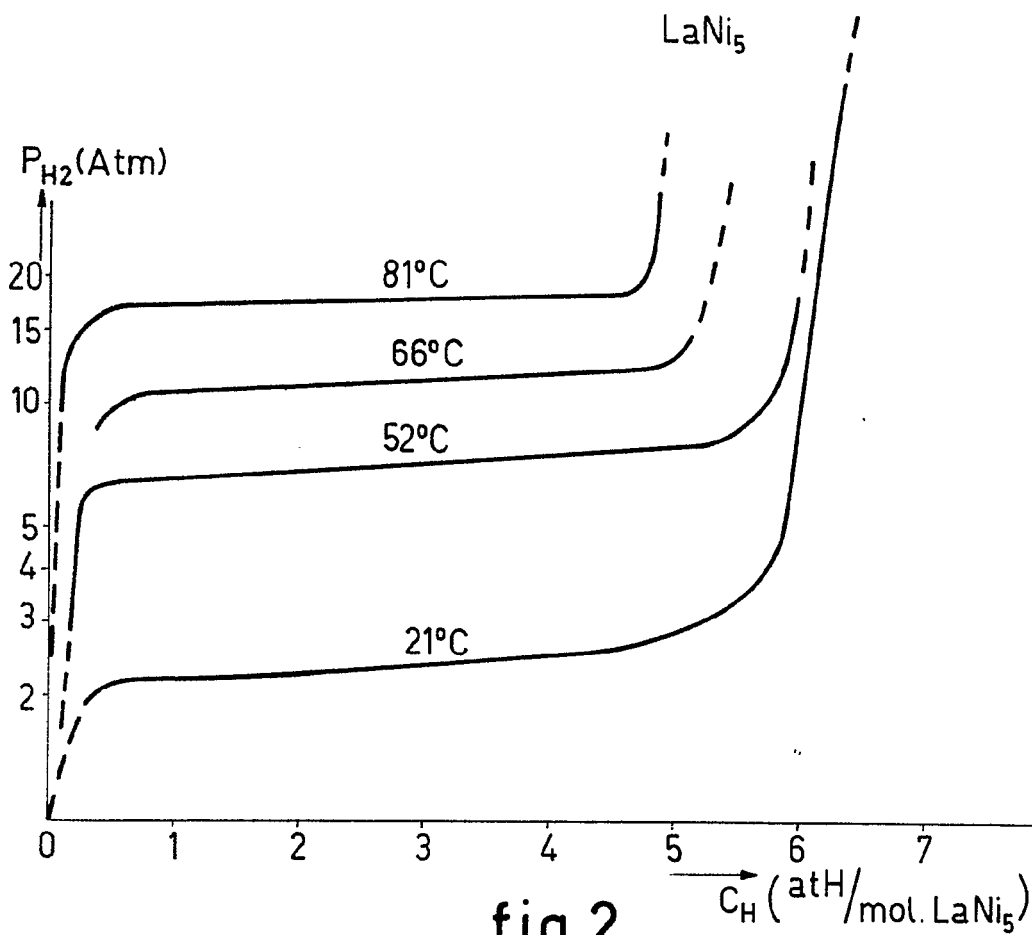


fig.2

Albert G. ...
For P.O. ...

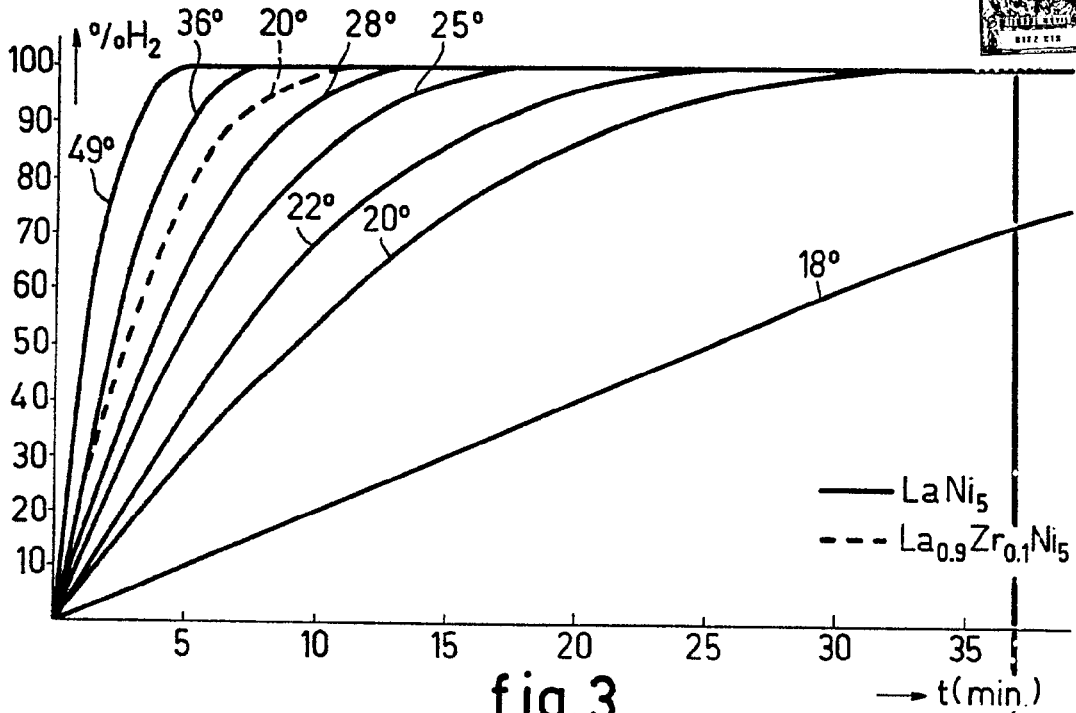


fig.3

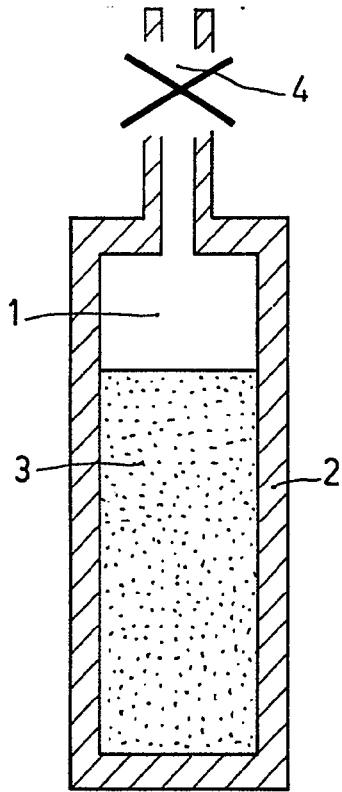


fig.4

Alberto de la Cruz
Por Poder.