

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2008 (21.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/019414 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

Nicht klassifiziert

(AT). **TAJMAR, Martin** [AT/AT]; Sonnenbergweg 6,
A-1130 Wien (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2007/000390

(74) **Anwälte: WILDHACK, Helmut** usw.; Landstrasser
Hauptstrasse 50, A-1030 Wien (AT).

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. August 2007 (14.08.2007)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A 1365/2006 14. August 2006 (14.08.2006) AT

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **AUSTRIAN RESEARCH CENTERS GMBH**
- **ARC** [AT/AT]; Donau-City-Strasse 1, A-1220 Wien
(AT).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

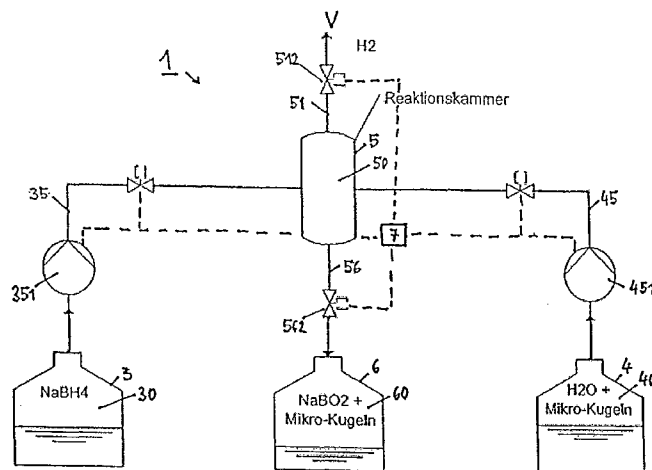
(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KEDING, Marcus**
[AT/AT]; Gumpendorfer Strasse 111/11, A-1060 Wien

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD AND INSTALLATION FOR STORING AND RELEASING HYDROGEN

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND ANLAGE ZUM SPEICHERN UND FREISETZEN VON WASSERSTOFF



- 5 reaction chamber
- 6 NaBO₂ + microspheres
- 4 H₂O + microspheres

(57) **Abstract:** The invention relates to a method and an installation for storing and releasing hydrogen during the course of which method hydrogen is released from hydrogen-filled hollow microspheres. The method according to the invention is characterized in that the walls of the hollow microspheres are provided with a catalyst that favors the release of hydrogen and in that the spheres are stored in a water matrix. It is further characterized in that a hydride, especially sodium boranate, is stored separately, and that the water/hydrogen hollow microsphere mixture and the hydride, especially sodium boranate, are combined when required, the reaction hydride + water = hydrogen + oxide of the hydride, promoted by the catalyst, proceeding while producing hydrogen and heat. As a result, the hollow microsphere walls become hydrogen-permeable and the hydrogen is released from the spheres and forwarded, and the reaction end product is removed and recycled.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/019414 A2



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff, in dessen Verlauf aus mit Wasserstoff gefüllten Mikrohohlkugeln Wasserstoff freigesetzt wird und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Wandung der Mikrohohlkugeln mit einem Wasserstofffreisetzung begünstigenden Katalysator versehen sind und die Kugeln in einer Wassermatrix gelagert werden, dass weiters ein Hydrid, insbesondere Natriumboranat gesondert gelagert wird, und dass bei Bedarf das Wasser/Wasserstoff-Mikrohohlkugelmisch und das Hydrid, insbesondere Natriumboranat, miteinander vereinigt werden, wobei, gefördert durch den Katalysator, die Reaktion $\text{Hydrid} + \text{Wasser} = \text{Wasserstoff} + \text{Oxid des Hydrids}$ unter Wasserstoff- und Wärmeentwicklung abläuft, wodurch die Mikrohohlkugeln wandungen wasserstoffpermeabel werden und der Wasserstoff aus den Kugeln freigesetzt und weitergeleitet wird, und das Reaktionsendprodukt abgeführt und recycelt wird.

Verfahren und Anlage zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Speichern und gezielten Freisetzen von Wasserstoff sowie eine neue Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf den Wasserstoffspeicher mit einer neuen Art der Gas-Entnahme-Prozedur aus mit Wasserstoff gefüllte Mikro-Hohlkugeln.

Gewöhnlicherweise benötigt diese Art der Gasentnahme große Mengen an Wärme. Außerdem ist der Nachteil gegeben, dass die Packungsdichte von Mikro-Kugeln nur etwa 60% beträgt. Durch die Nutzung von Wasser als funktionale Trägerflüssigkeit und beispielsweise Natriumborhydrid als Wärmelieferant kann, wie gefunden wurde, eine effektive neue Art der Wasserstoffgas-Entnahmeprozedur aus dasselbe eingeschlossen enthaltenden Mikro-Kugeln ohne Zufuhr von Wärme von außen realisiert werden.

Ein wesentliches neues Merkmal der Erfindung besteht in der Beschichtung der wasserstoff-gefüllten Mikro-Kugeln mit einer kleinen Menge eines speziellen Katalysators, um die Reaktion zwischen Wasser, welches die Zwischenräume zwischen den Mikro-Kugeln füllt, und einer Wasserstoff in gebundener Form enthaltenden und denselben bei Kontakt mit Wasser freigebenden Substanz, insbesondere Natriumborhydrid bzw. Natriumborant an der Mikro-Kugeloberfläche zu beschleunigen, wobei durch diese Reaktion die für die Durchlässigmachung der Wände der Mikro-Kugeln nötige Wärme-Energie auf kleinsten Raum bereitgestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Speichern und gezielten Freisetzen von Wasserstoff gemäß dem O b e r g r i f f d e s A n s p r u c h e s 1, welches die im K e n n z e i c h e n dieses Anspruches genannten M e r k m a l e aufweist.

Einen weiteren wesentlichen Gegenstand der Erfindung bildet eine neue Vorrichtung zur Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff für ein breites Einsatzgebiet, welche insbesondere auf dem neuen Wasserstoff-Speicher- und -Freisetzungsverfahren beruht.

In den letzten Jahren wird in steigendem Maße die Generierung und der Einsatz von Wasserstoff für die verschiedensten Zwecke und Aufgaben diskutiert und in geringem Maße auch schon zum Einsatz gebracht, wobei hier der Vorteil gegeben ist, dass Wasserstoff in riesigem Ausmaß in Form von freiem und gebundenem Wasser auf der Erde zur Verfügung steht, und dass bei dessen Verbrennung bzw. Reaktion mit Sauerstoff, welche besonders sauber verläuft, wieder Wasser gebildet wird, dass also praktisch der Ausgangsstoff Wasser nicht verloren gehen kann.

Wichtig geworden sind in den letzten Jahren die weltweiten Versuche des Einsatzes von Wasserstoff als unerschöpfliche Energiequelle, und dies insbesondere im Hinblick auf die jedenfalls zu erwartenden Engpässe bei der Versorgung der Welt mit fossilen Energieträgern, wie insbesondere mit Erdöl und Ergas.

5 Große Probleme stellen jedoch immer noch die möglichst sichere Handhabung von Wasserstoff und insbesondere auch die kompakte Speicherung dieses Energieträgers für die verschiedenen Anwendungsgebiete, und hier insbesondere für mobile Objekte, wie Kraftfahrzeuge, dar.

10 Wasserstoff hat gegenüber dem sich im steigenden Einsatz befindlichen Naturgas den Nachteil, dass er sich nur bei sehr tiefen Temperaturen verflüssigen und sich somit in Gasform nur in hochstabilen Druckgefäßen speichern lässt.

Dies hat zu einer großen Zahl von unterschiedlichen Entwicklungen geführt, von denen der Gegenstand der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf die Praxis besonders effektiv und aussichtsreich ist.

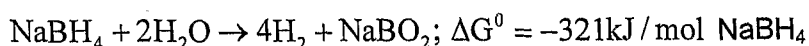
15 Die Wasserstoff-Speicherdichte von wasserstoff-gefüllten Mikro-Glaskugeln ist sehr hoch, allerdings gibt es einen wesentlichen Nachteil: das Erwärmen der Kugeln benötigt sehr viel Energie und Zeit. Die Nutzung der Abwärme von z.B. einer mit dem Wasserstoff aus den Mikro-Kugeln betriebenen Brennstoffzelle benötigt einen aufwendigen Wärmetauscherkreislauf zwischen der Brennstoffzelle und den
20 Speichertanks. Darüber hinaus ist die Packungsdichte der Mikro-Kugeln von bloß 60% ein großer Nachteil.

Die Lösung liegt, wie gefunden wurde, im Einsatz einer selbst im Hinblick auf Wasserstoff-Generierung funktionellen Trägerflüssigkeit, welche also Wasserstoff abzugeben im Stande ist.

25 Insbesondere Natriumborhydrid (NaBH_4) bietet sich als eines der aussichtsreichsten Wasserstoffspeichermaterialien an und soll hier zu Beginn näher erläutert werden.

Die Speicherung von Wasserstoff basiert hierbei auf der katalytischen Hydrolyse des Natriumborhydrids, welches eine an sich einfach zu handhabende Flüssigkeit ist, und
30 das Abfallprodukt der Hydrolyse-Reaktion, nämlich Natriumboroxid, kann letztlich mit Hilfe von Wasserstoff zu Natriumborhydrid recycelt werden.

Die hier insbesondere in Rede stehende Hydrolyse-Reaktion ist folgende:



35

Die Temperatur bei Ablauf dieser Hydrolyse-Reaktion muss etwa 270°C erreichen, um die Wasserstoff-Freisetzung aus den Mikro-Kugeln zu optimieren bzw. maximieren.

Es wurde gefunden, dass durch den Einsatz von Katalysatoren die Temperatur der Mikro-Kugeln auf Umgebungstemperatur gesenkt werden kann, wobei immer noch 7 Gew.-% an Wasserstoff aus den Mikro-Kugeln freigesetzt werden kann.

5 Geeignete Katalysatoren für die obengenannte Reaktion sind beispielsweise kolloidales Platin auf aktiviertem Kohlenstoff, Raneynickel, Ruthenium sowie Materialien auf Basis von Magnesium, Platin, Nickel und Kobalt. Hohe Reaktionsraten ließen sich mit geringen Mengen von 1% x/TiO₂ und 1% x/LiCoO₂ -Katalysatoren erreichen, worin x=Rh und/oder Pt ist.

10 Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung betrifft das Beschichten der Mikro-Kugeln mit jeweils einer kleinen Menge an wirksamem Katalysator um die Reaktion zwischen der wasserstoff-enthaltenden Substanz, also zwischen dem Hydrid und Wasser an der Oberfläche der Mikro-Kugeln zu beschleunigen. Es wird eine sehr beschleunigte Hydrolyse-Reaktion erreicht und hiermit schließlich auch eine beschleunigte und auf engsten Raum konzentrierte und ausreichende Wärmeproduktion. Es werden auf die
15 neue Weise die Mikro-Kugel-Wandungen durch die Hydrolyse-Reaktion lokal direkt beheizt und werden für den in den Mikro-Kugeln eingeschlossenen Wasserstoff permeabel.

Durch diese direkte Nutzung der Reaktionswärme kann ein Durchbrennen oder eine Druckerhöhung im Reaktor verhindert werden, da nur eine kleine Menge an
20 Katalysator vorhanden ist. Gleichzeitig wird rasch und ganz lokal auf die Mikro-Kugel-Wände einwirkende Wärme erzeugt, die dieselbe für Wasserstoff durchlässig machen, so dass dieser austreten kann.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Erfindung bezieht sich auf die Hydrolyse-Reaktion als Wärmelieferant. Dabei wird das Mikro-Kugel/Wassergemisch mit
25 Natriumborhydrid in der Reaktionskammer in Kontakt gebracht und die bei der Reaktion entstehende Wärme dient für die Freisetzung des Wasserstoffs aus den Mikro-Kugeln.

Die Abfallprodukte der Reaktion, im wesentlichen bestehend aus Natriumboroxid und leeren Mikro-Kugeln werden in einem separaten Behälter gesammelt bzw. gespeichert.

30 Die gesamte Wasserstoff-Speicherkapazität der neuen Anlage wird durch das Mengen- bzw. Volums-Verhältnis NaBH₄ zu H₂O zu wasserstoff-gefüllten Mikro-Kugeln und vom Wasserstoffdruck innerhalb der Kugeln bestimmt. Das konkret eingesetzte Verhältnis wiederum hängt von der erforderlichen Wärmemenge für die Mikro-Kugeln ab, die die beschriebene Hydrolyse-Reaktion liefern muss.

35 Die Aktivierungsenergie für herkömmliche wasserstoff-gefüllte Glaskugeln beträgt üblicherweise 55kJ/mol, wodurch das Mikro-Kugelbett auf etwa 270°C erhitzt wird. Daraus resultiert eine benötigte Menge Natriumborhydrid von 0,2mol und eine benötigte Menge

an Wasser von 0,4mol, um 1mol der Mikro-Kugeln auf 270°C zu erhitzen.

Ausgehend von einer realistischen Packungsdichte der Mikro-Kugeln von 60% beträgt das minimale Volumen an Wasser 0,4cm³ pro cm³ Kugeln, um die "Packungsdichte" auf 100% zu bringen bzw. zu erhöhen. Diese eben genannten Werte repräsentieren ein
5 ideales System, im realen Fall muss hingegen die minimale Menge von "dichtem" Natriumborhydrid/Wasser-Gemisch höher sein, um unvermeidliche Wärmeverluste auszugleichen. Darüber hinaus verbessert die Zugabe von Wasser die Viskosität des Mikro-Kugelbettes und reduziert somit die benötigte Energie, um diese Mixtur z.B. mit Hilfe von Pumpen zu fördern.

10 Ein optimales Verhältnis der soeben genannten Komponenten beträgt 0,98 cm³ NaBH₄ zu 1 cm³ H₂O zu 1 cm³ Mikro-Kugeln, jeweils bezogen auf das Volumen, bzw. 1,04 g NaBH₄ zu 1 g H₂O zu 0,36 g Mikro-Kugeln, jeweils bezogen auf die Masse. Die theoretische Speicherkapazität des Systems beträgt 11,75 Gew.-% Wasserstoff bei einem Speicherdruck von 700 bar innerhalb der Kugeln.

15 Die realistischen Verhältniszahlen betragen 0,90 bis 1,10 g NaBH₄ zu 0,95 bis 10,5 g H₂O zu 0,30 bis 0,40 g Wasserstoff mit 700 bar enthaltenden Mikro-Kugeln.

Aufgrund der einfachen und sicheren Handhabung von H₂-gefüllten Mikro-Kugeln und von Natriumborhydrid sind die mechanischen und sicherheitstechnischen Anforderungen an die Speichertanks für die Komponenten sehr gering.

20 Falls die Abfallprodukte bzw. Rückstände, bestehend aus Natriumboroxid und leeren Mikro-Kugeln, nicht in den Speichertanks gespeichert werden können, wird ein weiterer Tank für die Aufnahme dieser Abfälle benötigt.

Das bei der wärmeliefernden Reaktion gebildete Natriumboroxid kann im Rahmen eines einfachen chemischen Prozess zu Natriumborhydrid recycelt werden, und die
25 leeren Mikro-Kugeln können mit Wasserstoff wiederbefüllt werden.

Die vorliegende Erfindung liefert eine komfortable Lösung für Transport, Speicherung und Bereitstellung von Wasserstoff. Die entsprechenden, derzeit verwendeten Lösungen, wie komprimierter und flüssiger Wasserstoff, sind nicht ungefährlich, sie benötigen ein großes Volumen bei hohem Gewicht und sind nicht
30 langzeitstabil.

Die vorgeschlagene Erfindung führt zu einer wesentlichen Volumen-, Gewichts- und Energieverbrauchs-Reduktion und zu einer wesentlichen Verbesserung der Sicherheit.

Ergänzend zu den obigen Ausführungen sollen hier noch der Stand der Technik
35 auf dem Gebiet der Wasserstoff-Speicherung und die Vorteile der gegenständlichen Erfindung näher erläutert werden:

Die US 6746496 A beschreibt die Verhinderung der Ausbildung einer Kruste bei der Reaktion von Natriumborhydrid mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators durch Benutzung von Mikro- bzw. Nano-Partikeln sowohl des Natriumborhydrids als auch des Katalysators. Gemäß der vorliegenden Erfindung werden mit Katalysator beschichtete Mikrogaskugeln dazu verwendet, um die Wasserstoff-Bildung an der Oberfläche der Kugeln stattfinden zu lassen, damit dort die benötigte Wärme für die Freisetzung von des Wasserstoffs aus den Mikrogaskugeln entstehen kann. Eine Verhinderung der Ausbildung einer Kruste durch die Mikrogaskugeln ist nicht beabsichtigt. Weiters ist nicht vorgesehen, dass die Natriumborhydrid-Partikel mit einem Katalysator beschichtet werden, noch soll der Katalysator als Nanopartikel frei vorliegen.

Diese US-A beschreibt weiters die Nutzung des bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in einer Brennstoffzelle frei werdenden Wassers für die Reaktion mit Natriumborhydrid. Gemäß der Erfindung ist auf eine Nutzung von Wasser als Reaktionsprodukt z.B. einer Brennstoffzelle nicht eingegangen. Wasser und Mikrogaskugeln bilden lediglich eine Komponente des Systems, die andere Komponente besteht aus Natriumborhydrid.

Die WO 1998/021772 A1 beschreibt die Freisetzung von Gas aus Mikrogaskugeln durch Zerschlagen der selben. Gemäß der Erfindung hingegen wird das Gas durch Diffusion durch die Glaswand der Mikrogaskugeln freigesetzt. Dieser Prozess wird durch Zuführung von Wärme unterstützt bzw. beschleunigt. Die erfindungsgemäße Prozedur ermöglicht somit eine zerstörungsfreie Gasentnahme aus Mikrogaskugeln. Nach Entleerung dieser Gaskugeln können diese wieder mit Gas befüllt werden, sind also recycelbar.

Die US 2004052723 A1 beschreibt die Wasserstofferzeugung durch die Hydrolyse von Wasser und festem Natriumborhydrid, welche voneinander getrennt gelagert werden. Hier ist es nötig, das Wasser auf mindestens 120°C zu erwärmen, um die Reaktion zu starten.

Gemäß der Erfindung wird z.B. anstelle von festem Natriumborhydrid eine Lösung von Natriumborhydrid, Natriumhydroxid und Wasser verwendet. Diese Lösung kann Wasserstoff nur in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators frei setzen. Eine Erwärmung der Lösung ist nicht erforderlich. Die durch die exotherme Reaktion frei werdende Wärme wird für die Freisetzung des Wasserstoffes aus den Mikrogaskugeln benutzt.

Im folgenden werden verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung und auch das neue Verfahren zur Wasserstoff-Generierung durch chemische Reaktion und zu der mit derselben in Gang gesetzten Wasserstoff-Freisetzung aus den Mikro-Hohlkugeln beschrieben.

Außer Natriumborhydrid können auch alkalische, erdalkalische und komplexe Metallhydride durch Zugabe von Wasser Wasserstoff generieren und dabei Wärme frei setzen. Darunter fallen vornehmlich Stoffe wie Alanate, Boranate und die einfachen Hydride, Alanate vom Typ $A_x(AlH_4)_y$, wobei A ein Alkali- oder Erdalkalimetall, vornehmlich Natrium, Lithium, Magnesium..., Al Aluminium und H Wasserstoff bedeuten, Boranate vom Typ $A_x(BH_4)_y$, wobei A ein Alkali- oder Erdalkalimetall, B Bor und H Wasserstoff bedeuten und/oder einfache Hydride vom Typ A_xH_y , wobei A ein Alkalimetall und H Wasserstoff bedeuten und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei x bevorzugt 1 und y bevorzugt 1 oder 2 bedeuten. Typische Hydride sind z.B. NaH, LiH, MgH_2 .

Als weitere Chemikalien können Lösungen aus Natriumborhydrid, typischerweise 10 – 35%, einer Base, typischerweise 0,01 – 20%, vornehmlich NaOH, und Wasser benutzt werden, welche auch als "Stabile Lösungen" bezeichnet werden. Diese Lösungen sind stabil für einen langen Zeitraum und können bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren Wasserstoff produzieren.

Auch die oben genannten Metallhydride können prinzipiell mit Wasser und einer geeigneten Base, vornehmlich NaOH, eine Stabile Lösung bilden und Wasserstoff und Wärme bei Anwesenheit eines geeigneten Katalysators produzieren.

Allgemein gesagt ist jedes Hydrid geeignet, welches mit Wasser und einem geeigneten Katalysator Wasserstoff und Wärme frei setzen kann, wobei Flüssigkeiten bzw. Stabile Lösungen aufgrund ihrer sehr guten Handhabbarkeit besonders gut geeignet sind.

Reine Metalle, wie z.B. Silizium oder Aluminium können auch für diese Reaktion genutzt werden, da sie unter bestimmten Umständen, wie erhöhter Druck, Temperatur, Anwesenheit von NaOH bei Silizium und Anwesenheit von Gallium bei Aluminium, den Wasserstoff aus dem Wasser abspalten können und dabei Wärme frei setzen.

Den Ansprüchen 2 bis 5 sind hierzu die näheren Einzelheiten zu entnehmen.

Dem Anspruch 6 sind im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugte Katalysatoren für die Ausstattung der Wandungen der wasserstoff-gefüllten Mikro-Hohlkugeln mit demselben zu entnehmen.

Vorteilhafte Mischungsverhältnisse von wasserstoff-enthaltenden Substanzen, Wasser und wasserstoff-gefüllten Mikro-Hohlkugeln sind im Anspruch 7 offenbart.

Die Ansprüche 8 und 9 beschäftigen sich mit der Wieder-Aufbereitung der im Rahmen der erfindungsgemäß vorgesehenen Reaktion anfallenden Endprodukte, wie Oxide und "leere" Mikro-Hohlkugeln.

Weiters hat der Anspruch 10 eine neue Anlage bzw. Vorrichtung zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff zum Gegenstand, welche insbesondere nach

dem neuen Wasserstoff-Speicher- und -Freisetzungsverfahren arbeitet und die im dortigen Kennzeichen aufscheinenden Merkmale aufweist.

Der Anspruch 11 betrifft schließlich die neuen katalysator-beschichteten mit Wasserstoff gefüllten Mikro-Hohlkugeln.

5 Die vorliegende Erfindung unterstützt eine innovative Gas-Entnahme-Prozedur für Mikro-Glaskugeln ohne Zufuhr von externer Energie. Die Gas-Entnahme-Prozedur basiert auf der Grundlage der Temperaturabhängigkeit der Diffusion. Wird die Temperatur der Kugel erhöht, so erhöht sich auch die Permeabilität der Glaswand gegenüber Wasserstoff.

10 Die benötigte Wärme wird durch die Hydrolyse-Reaktion von Natriumborhydrid bereitgestellt. Darüber hinaus führt die Beschichtung der Mikro-Kugeln mit einer kleinen Menge des speziellen Katalysators zu der wesentlich beschleunigten Hydrolyse-Reaktion an der Oberfläche der Hohlkugel-Wandung und somit zu der erwünschten beschleunigten Gasproduktion.

15 Das neue Wasserstoff-Speicher- und -Freisetzungsverfahren und die danach arbeitende Anlage werden im Folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert:

Die Fig. 1 zeigt schematisch einen Schnitt durch eine der mit Wasserstoff unter hohem Druck gefüllten Mikro-Hohlkugeln und die Fig. 2 ein Schema des erfindungsgemäßen Verfahrens und gleichzeitig der neuen Wasserstoff-Speicher- und
20 -Freisetzung-Vorrichtung.

Die in der Fig. 1 gezeigte Mikro-Hohlkugel 2 hat eine rundum geschlossene Wandung 20, welche an, wie gezeigt, hier vier Stellen mit einem gegenüber Wasserstoff sensitivem Katalysator 21, wie z.B. Platin, beschichtet ist. Im Kugel-Hohlraum 22 innerhalb der Wandung 20 befindet sich Wasserstoff-Gas, H_2 mit einem hohem Druck h_p im Bereich von z.B. 600 bis 1000 bar.

Bei einem Speicherdruck von 600bar liegt die Speicherdichte von Wasserstoff bei etwa 10 Gew.-%. Es ist allgemein bekannt, dass bei einem geringeren Druck die gravimetrische Speicherdichte sinkt und die volumetrische Speicherdichte steigt, und zwar aufgrund der geringeren Wandstärke der Glaskugeln. Daraus folgt, dass jede Hohlkugel
30 einen optimierten Speicherdruck besitzt.

Bei Temperaturen im Bereich von etwa 250 bis 300°C wird das Material der Wandung 20 aus Glas oder Kunststoff "undicht" und für den sehr klein-molekularen Wasserstoff problemlos durchgängig.

Gemäß der Erfindung ist nun vorgesehen, dass die sich in einer Matrix Mx aus
35 umgebenden H_2O befindlichen Mikro-Hohlkugeln 2 nicht, wie bisher üblich, durch Heizung von außen auf die höhere, für eine Freisetzung des in den Kugeln enthaltenen Wasserstoffs H_2 für denselben durchlässig gemacht wird, sondern dadurch, dass der

Katalysator 21 für eine lokale katalytische Reaktion zwischen der die Mikro-Hohlkugeln 2 umgebenden, mit Wasser gebildeten Matrix Mx und einer von außen zugelieferten wasserstoff-enthaltenden Verbindung H_2V , wie insbesondere Natriumboratan, $NaBH_4$, sorgt und die lokal entstehende Reaktionswärme für die Durchlässigmachung, also wesentliche Erhöhung der Permeabilität der Mikro-Kugel-Wandung 20 sorgt, wobei gleichzeitig zusätzlich zu dem dann aus den Mikro-Hohlkugeln 2 entweichenden Wasserstoff der Wasserstoff aus der wasserstoff-enthaltenden Verbindung H_2V kommt, welcher Wasserstoff insgesamt letztlich dann an eine Verbrauchsstelle geleitet wird.

Eine besonderes bedeutsame Verbrauchsstelle wird in Zukunft der dann mit dem nach dem neuen Verfahren gespeicherten und genau zu dosierbaren Wasserstoff zu betreibende Verbrennungs- bzw. Explosionsmotor, insbesondere von Kraftfahrzeugen, Baumaschinen, Flugzeugen und Schiffen sein, wobei der große Vorteil des Wegfalls der bisher üblichen, immer noch "schwierigen" Wasserstoff-Technologie gegeben ist.

Die in der Fig. 2 gezeigte Anlage 1 zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff umfasst einen ersten und einen zweiten Vorrats- bzw. Speicherbehälter 3, 4, wobei sich im ersten Behälter 3 hier flüssiges Natriumboratan, $NaBH_4$, 30 und im zweiten Speicherbehälter 4 ein Wasser/Wasserstoff-Mikrohohlkugelmisch 40 befinden.

Von jedem der beiden Speicherbehälter 3 und 4 führt jeweils eine Leitung 35 und 45 jeweils mit Dosierpumpe 351 und 451 sowie Regelventilen 352 und 452 zu dem Reaktionsgefäß 5 und münden in dasselbe.

Wird nun Wasserstoff H_2 benötigt, so werden Natriumboratan 30 und Wasser/Mikro-Hohlkugel-Gemisch 40 im gewünschten Mengenverhältnis zueinander in den Reaktionsbehälter 5 gefördert und es findet dort an den schon oben erläuterten Katalysatorstellen 21 der Mikro-Hohlkugeln 2 die Reaktion

$2 H_2O + NaBH_4 = \text{Natriumboroxid} + 4 H_2$, Bezugszeichen 50, statt, deren Reaktionswärme für die Freisetzung des Wasserstoffs, H_2 aus den Mikro-Hohlkugeln sorgt. Der so freigesetzte Wasserstoff H_2 wird durch eine Leitung 51 mit Ventil 512 zu einer Verbrauchsstelle V geleitet.

Nach unten hin geht von dem Reaktionsbehälter 5 eine weitere Leitung 56 mit Ventil 562 in einen Sammelbehälter 6 aus, in welchem das Reaktions-Endprodukt 60, bestehend aus Natriumboroxid und entleerten Mikro-Hohlkugeln, gesammelt wird und letztlich einer Recyclierung zugeführt werden kann.

Steuerbar ist die Anlage z.B. mittels einer mit dem oben genannten Pumpen und Ventilen verbundenen zentralen Steuereinheit 7.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Speichern und gezielten Freisetzen von Wasserstoff in jeweils benötigter bzw. erforderlicher Menge, in dessen Verlauf durch gezielte Zuführung von
5 Wärmeenergie auf mit Wasserstoff unter hohem Druck gefüllten Mikro-Hohlkugeln aus Glas oder Kunststoff Wasserstoff aus denselben freigesetzt und an eine Verbrauchsstelle geleitet wird,

dadurch gekennzeichnet,

- dass mit Wasserstoff, vorzugsweise mit einem Druck von 500 bis 1000 bar,
10 insbesondere von 700 bis 900 bar, gefüllte Mikro-Hohlkugeln, deren Wandungen zumindest teilweise mit geringen Mengen eines eine Wasserstoff-Freisetzung begünstigenden Katalysators versehen bzw. beschichtet sind, eingesetzt werden, welche in einer dieselben umgebenden, flüssigen Matrix aus Wasser in einem ersten Speicherbehälter gelagert sind,

15 - dass weiters in einem zweiten Speicherbehälter eine Wasserstoff enthaltende, bei Kontakt mit Wasser unter Freisetzung des Wasserstoffs reagierende Substanz, aus der Gruppe der Hydride und Wasser gelagert ist, und

- dass bei Bedarf an Wasserstoff mittels Pumpen, das zumindest fließ- und pumpfähige Wasser/Wasserstoff-Mikrohohlkugel-Gemisch aus dem ersten Vorratsbehälter und die
20 Wasserstoff enthaltende und freisetzende Substanz aus der Gruppe Hydride mit Wasser oder Wasser mit einer aus demselben Wasserstoff freisetzenden Substanz aus dem zweiten Vorratsbehälter in ein Reaktionsgefäß dosiert und dort miteinander vereinigt werden, wobei - gefördert durch den Katalysator in und/oder an den Wandungen der Mikro-Hohlkugeln die Reaktion:

25 - wasserstoff-enthaltende Substanz + Wasser = Wasserstoff + Oxid der wasserstoff-enthaltenden Substanz oder Wasser + aus demselben Wasserstoff freisetzende Substanz = H_2O + Oxid der Wasserstoff freisetzenden Substanz unter Wasserstoff-Entwicklung und lokaler Reaktions-Wärmeentwicklung an bzw. in den Wandungen der Mikro-Hohlkugeln -
abläuft, durch welche die genannten Wandungen wasserstoff-permeabel werden und
30 somit der Wasserstoff aus den Mikro-Hohlkugeln freigesetzt und an eine Verbrauchsstelle weitergeleitet wird, und

- dass das Reaktions-Endgemisch aus Oxid der Wasserstoff oder aus Wasser freisetzende enthaltende Substanz Wasser und leere Mikro-Hohlkugeln in einen
Sammelbehälter abgeführt wird.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserstoff enthaltende Hydride Alanate vom Typ $A_x(AlH_4)_y$, Boranate vom Typ $A_x(BH_4)_y$ und/oder

Hydride vom Typ A_xH_y eingesetzt werden, worin A Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium oder Zink, Al Aluminium, B Bor, H Wasserstoff und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei x bevorzugterweise für 1 steht und y bevorzugterweise je nach Wertigkeit von A für 1 oder 2.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydride in Form von stabilen Lösungen mit einer Base, insbesondere mit NaOH, und Wasser eingesetzt werden.

10

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine stabile Lösung mit 10 bis 35% Natriumborhydrid ($NaBH_4$) und 0,01 bis 20% Base, insbesondere NaOH, und Wasser eingesetzt wird.

15

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserstoff enthaltendes bzw. freigesetztes Hydrid Wasser mit Silizium, insbesondere NaOH, oder mit Aluminium in Anwesenheit von Gallium eingesetzt wird.

20

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mit Wasserstoff unter hohem Druck gefüllte Mikro-Hohlkugeln eingesetzt werden, deren Wandungen geringe Mengen an mindestens einem Katalysator aus der Gruppe Magnesium, Platin, Nickel und Kobalt, sowie weiters X/TiO_2 und/oder $X/LiCoO_2$, letztere beide Verbindungen vorzugsweise in Mengen von etwa 1%, enthalten und/oder mit denselben beschichtet sind.

25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Wasserstoff-Entwicklungs-Reaktion ein Verhältnis von 0,95 bis 1,10 g $NaBH_4$: 0,95 bis 1,05 g H_2O : 0,30 bis 0,40 g H_2 -gefüllte Mikro-Hohlkugeln, insbesondere ein Verhältnis von 1,04 g $NaBH_4$: 1 g H_2O : 0,36 g H_2 -gefüllte Mikro-Hohlkugeln, eingehalten wird.

30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die als Reaktions-Endprodukt anfallenden Mikro-Hohlkugeln wieder mit Wasserstoff unter hohem Druck befüllt und im vorliegenden Prozess wieder eingesetzt werden.

35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das als Reaktions-Endprodukt anfallende Oxid der wasserstoff-enthaltenden Substanz, insbesondere das Natriumboroxid, durch Einwirkung von Wasserstoff wieder in die

wasserstoff-enthaltende Substanz, insbesondere Natriumboratan, zurückgeführt und im vorliegenden Prozess wieder eingesetzt wird.

10. Vorrichtung zur Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- einen ersten Speicherbehälter (3) mit einer, vorzugsweise pumpfähigen, Füllung (30) aus einer Wasserstoff chemisch gebunden enthaltenden und denselben bei Reaktion mit Wasser freisetzenden Substanz, vorzugsweise Hydrid, insbesondere Natriumboratan,

- einen zweiten Speicherbehälter (4) mit einer zumindest pumpfähigen, Füllung (40) aus mit Wasserstoff (H_2) unter hohem Druck befüllten Mikro-Hohlkugeln (2), welche im wesentlichen in dichter Packung mit bzw. in einer zwischenraum-füllenden Matrix (Mx) aus Wasser vorliegen, und

- jeweils Abführungs-Leitungen (35, 45), mit Dosierpumpen (351, 451) und/oder Ventilen (352, 452), aus den beiden Speicherbehältern (3, 4), welche beide in einen Reaktionsbehälter (5) für die Reaktion (50) der Füllungen (30, 40) der beiden Speicherbehälter (3, 4) miteinander münden, umfasst,

- wobei der Reaktionsbehälter (5) seinerseits mit einer Abführungsleitung (51) für den dort entwickelten und freigesetzten Wasserstoff (H_2) mit Regulierventil (512) od. dgl. zu einer Verbrauchsstelle (V) und weiters mit einer, bevorzugt ebenfalls mit einer Dosierpumpe und/oder einem Regelventil (562) ausgestatteten Abführung (56) für das bei der Reaktion (50) gebildete Gemisch (60) von Oxid der wasserstoff-enthaltenden Substanz, insbesondere Natriumboroxid, und leeren Mikro-Halbkugeln (60) in einen Sammelbehälter (6) ausgestattet ist,

- wobei es bevorzugt ist, dass die genannten Dosierpumpen und/oder Regelventile (351, 451; 352, 452, 512, 562) in den Leitungen (35, 45, 51, 56) jeweils individuell bzw. individuell aufeinander abgestimmt von einer zentralen Steuereinheit (7) aus steuer- und regelbar sind.

11. Mit Wasserstoff (H_2) mit hohem Druck im Bereich von 500 bis 1000 bar in ihren Hohlräumen (22) gefüllte Mikro-Hohlkugeln (2), insbesondere aus Glas oder Kunststoff, deren Wandungen (20) zumindest teilweise mit einem für die Freisetzung von Wasserstoff durch Reaktion von Wasser mit einem Hydrid, insbesondere Natriumboratan, unter Wärmeentwicklung vorgesehenen Katalysator (21) beschichtet ist bzw. in deren Wandung (20) ein derartiger Katalysator (21) integriert ist, für die Durchführung des Verfahrens

gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, vorzugsweise in einer Vorrichtung gemäß Anspruch 10.

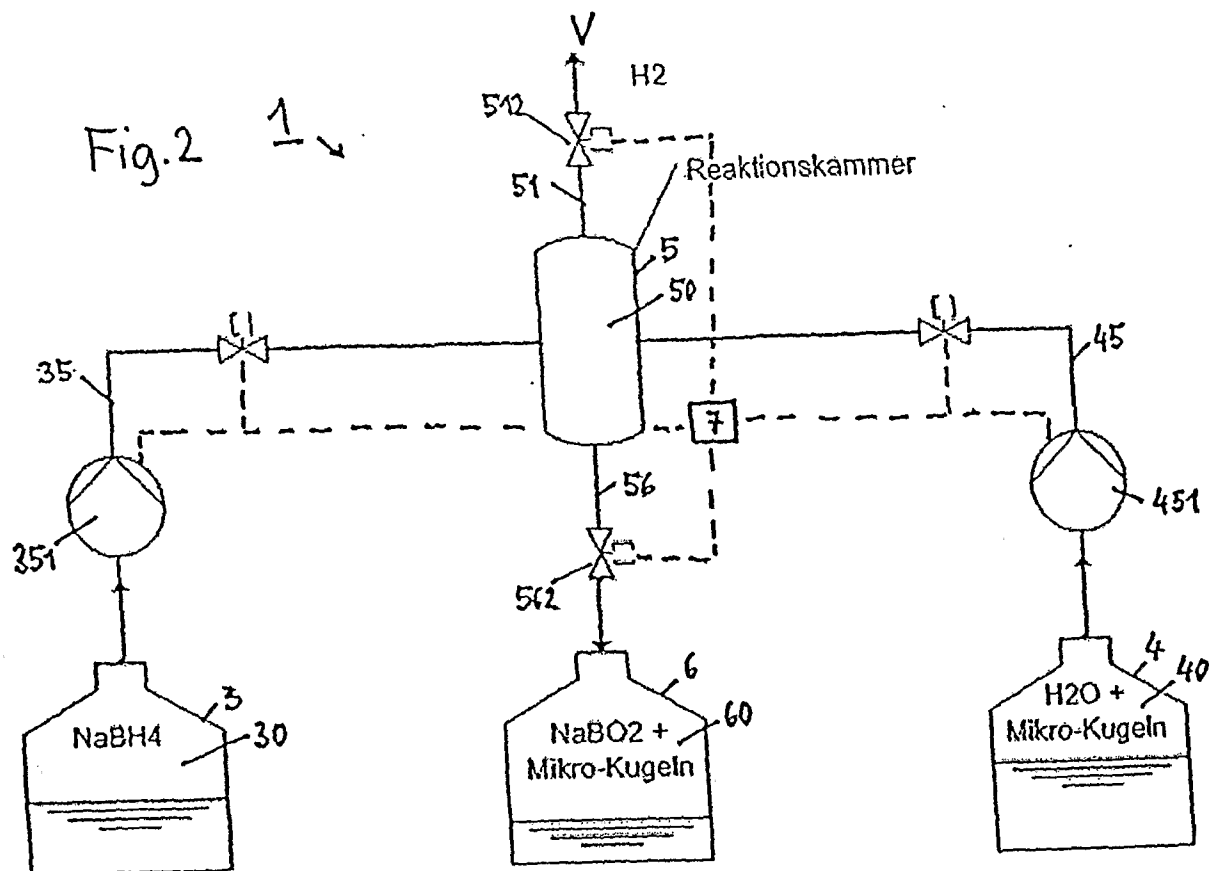


Fig. 1

