

(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
17. Mai 2018 (17.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/086753 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
F17C 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/025309

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2017 (18.10.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102016013458.5 12. November 2016 (12.11.2016) DE

(71) Anmelder: LINDE AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Klosterhofstr. 1, 80331 München (DE).

(72) Erfinder: NAGL, Christoph; Windhaag 1, A-2534 Alland
(AT). TOBEINER, Lukas; Gregor-Kirchnerstr. 14b, 2384
Breitenfurt bei Wien (AT). GRUBER, Sarah; Kunigund-

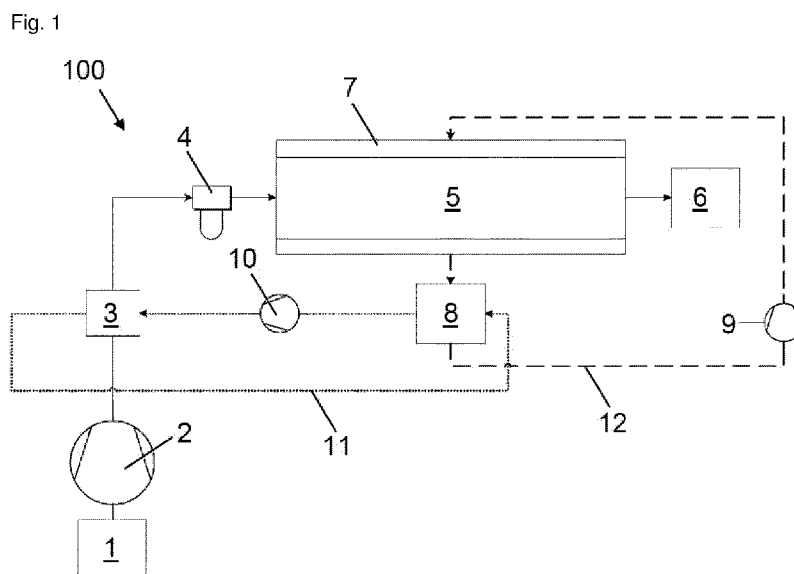
bergstraße 4, 2380 Perchtoldsdorf (AT). HELL, Johannes;
Weingartgasse 5, 3200 Ober-Grafendorf (AT).

(74) Anwalt: REUB, Stephanie; LINDE AG, Technology &
Innovation Corporate Intellectual Property, Dr.-Carl-Von-
Linde-Str. 6-14, 82049 Pullach (DE).

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

(54) Title: METAL HYDRIDE STORAGE TANK AS A CONSTANT PRESSURE STORAGE UNIT

(54) Bezeichnung: METALLHYDRIDSPEICHER ALS KONSTANTDRUCKSPEICHER



(57) Abstract: The invention relates to a storage arrangement (100) for removing hydrogen under constant pressure from a metal hydride storage tank (5), comprising: a hydrogen tank (1) in which hydrogen can be stored, a metal hydride storage tank (5), and a first heat exchanger (7) designed to adjust the metal hydride storage tank (5) to a pre-defined operating temperature, the storage arrangement (100) being configured such that when hydrogen is removed from the metal hydride storage tank (5), the first heat exchanger (7) supplies heat to the metal hydride storage tank (5) such that the pressure and the temperature in the metal hydride storage tank (5) remain within a pre-defined pressure interval comprising an operating pressure and within a pre-defined temperature range comprising an operating temperature. The invention also relates to a method for operating a metal hydride storage tank (5) as a constant pressure storage unit.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Speicheranordnung (100) zur Entnahme von Wasserstoff unter gleichbleibendem Druck aus einem Metallhydridspeicher (5), aufweisend: Ein Wasserstoff-Reservoir (1), in dem Wasserstoff speicherbar ist, einen Metallhydridspeicher (5), einen ersten Wärmetauscher (7), der dazu ausgebildet ist, den Metallhydridspeicher (5) auf eine vordefinierte Betriebstemperatur einzustellen, wobei die Speicheranordnung (100) so konfiguriert ist, dass wenn Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher (5) entnommen wird, der erste Wärmetauscher (7) dem Metallhydridspeicher (5) Wärme zuführt, so dass der Druck und die Temperatur im Metallhydridspeicher (5) innerhalb eines vordefinierten Druckintervalls umfassend einen Betriebsdruck und innerhalb einer vordefinierten Temperaturspanne umfassend eine Betriebstemperatur bleibt. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Betreiben eines Metallhydridspeichers (5) als Konstantdruckspeicher.

Beschreibung

Metallhydridspeicher als Konstantdruckspeicher

Die Erfindung betrifft eine Speicheranordnung mit einem Metallhydridspeicher als Konstantdruckspeicher gemäß Anspruch 1, sowie ein Verfahren zum Betreiben einer
5 erfindungsgemäßen Speicheranordnung als Konstantdruckspeicher gemäß Anspruch 9.

Konstantdruckspeicher stellen ein Fluid insbesondere ein Gas, wie beispielsweise molekularen Wasserstoff unter konstantem Druck zur Verfügung, bzw. speichern das
10 Fluid unter konstantem Druck, was für viele Anwendung im Bereich der Wasserstoffwirtschaft vorteilhaft ist.

Typischerweise werden als Konstantdruckspeicher sogenannte Kolbenspeicher eingesetzt, die den konstanten Druck des Fluids im Speicher dadurch realisieren, dass
15 ein Kolben mit immer gleichem Druck auf das Speichervolumen drückt. Der externe Druck auf den Kolben wird dabei typischerweise durch ein inkompressibles Hydrauliköl bewirkt.

Je nach Füllstand befindet sich der Kolben dabei unterschiedlich weit im
20 Speichervolumen des Konstantdruckspeichers.

Diese Art von Konstantdruckspeichern hat zwei Nachteile. Zum einen ist durch die Bewegung des Kolbens im Speichervolumen ein Verschleiben der Kolbendichtung unvermeidbar und zum anderen wird insbesondere das gleiche Volumen an
25 Hydrauliköl benötigt wie Speichervolumen vorhanden ist. D.h. je größer das Speichervolumen ist, also je größer die Speicherkapazität eines solchen Kolbenspeichers ist, desto mehr Hydrauliköl wird benötigt.

Die Aufgabe der Erfindung ist daher, eine Vorrichtung und eine Verfahren
30 bereitzustellen, mit denen verschleißfrei und auf energieeffiziente Weise Wasserstoff unter konstantem Druck gespeichert werden kann.

Das erfindungsgemäße Problem wird durch eine Speicheranordnung gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 8 angegeben. Weiterhin wird das erfindungsgemäße Problem durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9 gelöst. Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens ist im
5 Unteranspruch 10 gegeben. Die Erfindung wird im Folgenden beschrieben.

Danach ist eine Speicheranordnung zur Entnahme von Wasserstoff unter gleichbleibendem Druck aus einem Metallhydridspeicher vorgesehen, aufweisend zumindest die folgenden Komponenten:

- 10 - Ein Wasserstoff-Reservoir, in dem Wasserstoff insbesondere flüssig oder gasförmig speicherbar ist oder gespeichert ist,
- einen Metallhydridspeicher der mit dem Wasserstoff-Reservoir verbunden ist, wobei insbesondere Wasserstoff unter einem Betriebsdruck bei einer Betriebstemperatur im Metallhydridspeicher, insbesondere gasförmig und/oder
15 als Metallhydrid, gespeichert ist,
- insbesondere einen Verdichter, über den der Metallhydridspeicher mit dem Wasserstoff-Reservoir verbunden ist, und wobei der Verdichter dazu ausgebildet ist, dem Metallhydridspeicher gasförmigen Wasserstoff aus dem Wasserstoff-Reservoir insbesondere mit einem vordefinierten Druck
20 bereitzustellen, wobei der vordefinierte Druck insbesondere dem Betriebsdruck des Metallhydridspeichers entspricht ,
- einen ersten Wärmetauscher, der dazu ausgebildet ist, den Metallhydridspeicher auf eine vordefinierte Betriebstemperatur einzustellen oder auf der Betriebstemperatur zu halten, insbesondere durch Wärmezufuhr,
- 25 - insbesondere einen Temperatursensor, der dazu ausgebildet ist, die Temperatur im Metallhydridspeicher zu erfassen,
- insbesondere einen Drucksensor, der dazu ausgebildet ist, den Druck im Metallhydridspeicher zu erfassen, wobei
30 die Speicheranordnung so konfiguriert ist, dass, wenn Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher entnommen wird, der erste Wärmetauscher dem Metallhydridspeicher Wärme zuführt, so dass der Druck und die Temperatur im Metallhydridspeicher innerhalb eines vordefinierten Druckintervalls um einen Betriebsdruck und innerhalb einer vordefinierten Temperaturspanne um die Betriebstemperatur bleiben.

Durch die erfindungsgemäße Speicheranordnung kann in vorteilhafter Weise, insbesondere ohne Verschleiß, gasförmiger Wasserstoff unter gleichbleibendem Druck entnommen werden.

- 5 Metallhydridspeicher sind aus dem Stand der Technik bekannt. Metallhydride werden durch Bindung von Wasserstoff und Metallen gebildet. Bei der Bildung des Metallhydrids wird Wärme frei. Durch Wärmezufuhr kann das Metallhydrid reversibel in Wasserstoff und Metall umgewandelt werden, so dass Wasserstoff frei wird und als molekularer Wasserstoff vorliegt.

10

Diesen Mechanismus macht man sich bei Metallhydridspeichern zu Nutze. Die Erfindung verknüpft in vorteilhafterweise die Vorteile eines Konstantdruckspeichers mit den Vorteilen eines Metallhydridspeichers. Dadurch ist ein energieeffizienter und verschleißbarmer Betrieb der erfindungsgemäßen Speicheranordnung gewährleistet.

15

Weiterhin ist die Speicheranordnung vorteilhaft dazu ausgebildet, Lastwechsel im Metallhydridspeicher zu vermeiden, was die Lebenszeit des Metallhydridspeichers positiv beeinflusst. Bei einem solchen Betrieb sind die konstruktiven Anforderungen an den Metallhydridspeicher vergleichsweise gering.

20

Ein Druckabfall im Metallhydridspeicher wird erfindungsgemäß insbesondere durch Wärmezufuhr über den ersten Wärmetauscher ausgeglichen, wobei die Wärmezufuhr dazu führt, dass Wasserstoff aus dem Speichermedium freigesetzt wird, also dass Metallhydrid in Metall und Wasserstoff umgewandelt wird. Dadurch wird der Druck und

25

Insbesondere ist in der erfindungsgemäßen Speicheranordnung gasförmiger Wasserstoff im Restvolumen des Metallhydridspeichers gespeichert, wobei das Restvolumen das Differenzvolumen aus Speichervolumen und Speichermediumsvolumen ist.

30

Das Speichermediumsvolumen ist das Volumen, das durch das Metall eingenommen wird, welches als Metallhydridspeicher verwendet wird.

Im Gegensatz dazu ist das Speichervolumen durch das komplette Volumen des Metallhydridspeichers gegeben, und umfasst insbesondere Hohlräume, die zwischen dem Speichermedium liegen und dem gasförmigen Wasserstoff zugänglich sind. Der Druck des gasförmigen Wasserstoffs ist dabei gleich dem Betriebsdruck im
5 Metallhydridspeicher.

Die Komponenten der Vorrichtung sind dabei so aufeinander abgestimmt und wirken so zusammen, dass bei einer Entnahme von Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher der Druck im Metallhydridspeicher innerhalb vordefinierter
10 Toleranzen bleibt und daher Druckschwankungen um den Betriebsdruck sowie Temperaturschwankungen um die Betriebstemperatur möglichst nur innerhalb vordefinierter Intervalle stattfinden.

Um dies zu gewährleisten, sind insbesondere der Drucksensor und der
15 Temperatursensor notwendig, damit eine Temperatur und ein Druck im Metallhydridspeicher ermittelt werden kann.

Aufgrund der gemessenen Temperatur und des Drucks kann bestimmt werden, wieviel Wärme dem Metallhydridspeicher über den ersten Wärmetauscher zugeführt werden
20 muss, um den Druck und die Temperatur konstant zu halten.

Nach einem Entnahmevorgang kann der entnommene Wasserstoff beispielsweise über den Verdichter aus dem Wasserstoff-Reservoir nachgeliefert werden. Wobei beim Befüllungsvorgang des Metallhydridspeichers Wärme abgeführt werden sollte, bzw. der
25 eingeleitete Wasserstoff kühler sein sollte, als die Betriebstemperatur, damit die bei der Bildung des Metallhydrids entstehende Wärme nicht zu einer Temperaturerhöhung im Metallhydridspeicher führt. Zuviel entstandene Wärme im Metallhydridspeicher kann auch über den ersten Wärmetauscher abgeführt werden.

30 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass eine obere Grenze des Druckintervalls durch den 1.1-fachen Betriebsdruck gegeben ist und eine untere Grenze des Druckintervalls durch den 0.9-fachen Betriebsdruck gegeben ist. Das Druckintervall erstreckt sich also in beide Richtung um 10% des Betriebsdrucks. Diese Toleranz, was die Druckschwankungen im Metallhydridspeicher angeht,

gewährleistet einen besonders schonenden Betrieb des Metallhydridspeichers, da die Lastwechsel vergleichsweise gering sind.

- 5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine obere Grenze der Temperaturspanne durch das 1,1-fache der Betriebstemperatur gegeben, und eine unter Grenze der Temperaturspanne ist durch das 0,9-fache der Betriebstemperatur gegeben.

- 10 Die vergleichsweise geringen Temperaturschwankungen ermöglichen einen ökonomischen Betrieb des Metallhydridspeichers als Konstantdruckspeicher.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt der Betriebsdruck zwischen 300 bar und 1200 bar, insbesondere bei 620 bar oder bei 1000 bar.

- 15 Die Hochdruckspeicherung des Wasserstoffs ist für eine Vielzahl von Anwendungen vorteilhaft. Insbesondere ist es vorteilhaft, dass der Metallhydridspeicher Wasserstoff unter nahezu konstanten Betriebsdruck dieser Größenordnung – mehrere hundert bar - abgeben kann.

- 20 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt die Betriebstemperatur im Metallhydridspeicher zwischen -40°C und 80°C. Für diesen Temperaturbereich existieren Legierungen, die geeignet sind, bei den genannten Drücken Wasserstoff zu speichern.

- 25 Gemäß eines weiteren Aspekts der Erfindung weist der Metallhydridspeicher ein Speichermedium auf, wobei das Speichermedium beispielsweise eine Titan-Mangan Legierung aufweist und wobei insbesondere das Speichermedium aus der Titan-Mangan Legierung besteht.

- 30 Diese Legierung ist besonders vorteilhaft in dem Metallhydridspeicher einsetzbar und kann vorteilhaft bei den genannten Betriebsdrücken und Betriebstemperaturen verwendet werden.

- 35 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Speicheranordnung einen zweiten Wärmetauscher und einen dritten Wärmetauscher, der insbesondere als

- Wärmespeicher ausgeführt ist, auf, wobei der zweite Wärmetauscher so in der Speicheranordnung angeordnet ist, dass er vom Wasserstoff-Reservoir, insbesondere über den Verdichter bereitgestellten Wasserstoff auf eine vordefinierte Temperatur temperiert, wobei die Temperatur insbesondere gleich hoch oder niedriger als die
- 5 Betriebstemperatur des Metallhydridspeichers ist und wobei der dritte Wärmetauscher wärmeleitend mit dem zweiten Wärmetauscher verbunden ist, und so in der Speicheranordnung angeordnet ist, dass er den ersten Wärmetauscher mit Wärme versorgen kann.
- 10 Diese Ausführungsform der Erfindung ist besonders energieeffizient und ökonomisch betreibbar, da überschüssige Wärme beim Einleiten des Wasserstoffs in den Metallhydridspeicher vom zweiten Wärmetauscher abgeführt wird und im dritten Wärmetauscher zwischengespeichert werden kann. Die überschüssige Wärme entsteht beispielsweise durch das Verdichten des Wasserstoffs am Verdichter.
- 15 Außerdem ist unter Umständen eine Kühlung des Wasserstoffs vor Einleiten in den Metallhydridspeicher notwendig, um die beim Befüllen des Metallhydridspeichers entstehende Wärme zu kompensieren, so dass nach Befüllung die richtige Betriebstemperatur im Metallhydridspeicher herrscht. Bei Bedarf kann auch der erste Wärmetauscher zum Kühlen der Temperatur im Metallhydridspeicher verwendet
- 20 werden. Die dabei abgeführte Wärme kann ebenfalls im dritten Wärmetauscher zwischengespeichert werden.
- Bei Bedarf, also beispielsweise bei Entnahme von Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher, kann die im dritten Wärmetauscher gespeicherte Wärme vom
- 25 dritten Wärmetauscher auf den ersten Wärmetauscher übertragen werden, der seinerseits diese Wärme auf den Metallhydridspeicher überträgt, wodurch ein Wärmeeintrag in den Metallhydridspeicher ermöglicht wird. Dieser Wärmeeintrag ist notwendig, um die Temperatur im Metallhydridspeicher während der Entnahme konstant zu halten.
- 30 Wie beschrieben, wird gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung insbesondere durch zwei gekoppelte Wärmetauschkreisläufe überschüssige Energie wieder verwertet, so dass wärmebedingte Energieverluste minimiert sind. Die zwei Wärmetauschkreisläufe sind dabei über den dritten Wärmetauscher
- 35 wärmetechnisch gekoppelt. Der dritte Wärmetauscher weist insbesondere eine hohe

Wärmekapazität auf, und kann daher auch einen Wärmespeicher oder einen Pufferspeicher aufweisen oder ein Wärmespeicher oder Pufferspeicher sein.

5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Speicheranordnung so ausgebildet, dass der Metallhydridspeicher als Konstantdruckspeicher betreibbar ist.

Die Betriebsdrücke eines solchen Konstantdruckspeichers liegen dabei zwischen 1 bar und 5000 bar. Die Betriebstemperaturen liegen bei solchen Speichern je nach Speichermedium zwischen -40 und 400°C.

10

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass vor und/oder nach dem Metallhydridspeicher ein Filter angeordnet ist, der dazu ausgebildet ist, in den bzw. aus dem Metallhydridspeicher strömenden Wasserstoff von Verunreinigungen zu filtern.

15

Das Einleiten und die Entnahme von Wasserstoff in den bzw. aus dem Metallhydridspeicher können insbesondere über dafür vorgesehene Ventile an einem Zulauf und einem Ablauf des Metallhydridspeichers erfolgen. Weiterhin kann ein Überdruck-Sicherheitsventil am Metallhydridspeicher vorgesehen sein, dass eine
20 Überlastung des Metallhydridspeichers verhindert.

Das erfindungsgemäße Problem wird auch durch ein Verfahren zum Betreiben eines Metallhydridspeichers in einer erfindungsgemäßen Speicheranordnung gelöst, wobei die zumindest die folgenden Verfahrensschritte ausgeführt werden:

- 25 - Befüllen des erfindungsgemäßen Metallhydridspeichers mit gasförmigem Wasserstoff, so dass sich
- eine Betriebstemperatur und ein Betriebsdrucks im Metallhydridspeicher einstellt,
- Entnahme von Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher, wobei bei der
30 Entnahme dem Metallhydridspeicher Wärme, insbesondere über den ersten Wärmetauscher, zugeführt wird, so dass die Temperatur im Metallhydridspeicher in einer vordefinierten Temperaturspanne um die Betriebstemperatur bleibt und der Druck im Metallhydridspeicher in einem vordefinierten Druckintervall um den Betriebsdruck bleibt.

35

Das Verfahren ermöglicht in vorteilhafter Weise das energieeffiziente Betreiben eines Metallhydridspeichers in einer erfindungsgemäßen Speicheranordnung unter Konstantdruck.

- 5 Die Temperaturspanne und das Druckintervall erstrecken sich dabei insbesondere $\pm 10\%$ um die Betriebstemperatur bzw. um den Betriebsdruck. Schwankungen der Betriebstemperatur und des Betriebsdrucks sind beim Betreiben des Metallhydridspeichers als Konstantdruckspeicher unvermeidbar, wobei idealer Weise diese Schwankungen möglichst klein gehalten werden sollen und somit der Druck
10 möglichst konstant bleibt.

- Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Wesentlichen die gleichen wie bei der erfindungsgemäßen Speicheranordnung, nämlich dass ein solcher als Konstantdruckspeicher betriebener Metallhydridspeicher ohne größere Lastwechsel
15 betrieben werden kann, dass ein solcher Betrieb sehr energieeffizient erfolgen kann, und dass aufgrund fehlender beweglicher Verschleißteile und Kolbendichtungen, die Speicheranordnung nur selten gewartet werden muss.

- Beim Befüllen des Metallhydridspeichers werden die Betriebstemperatur und der
20 Betriebsdruck, insbesondere durch Wärmezufuhr über den ersten Wärmetauscher und Vorkühlung des einzuleitenden Wasserstoffs durch den zweiten Wärmetauscher eingestellt.

- In einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens wird beim Befüllen des
25 Metallhydridspeichers mit Wasserstoff Wärme vom zweiten Wärmetauscher an den dritten Wärmetauscher übertragen, wobei die übertragene Wärme des dritten Wärmetauschers auf den ersten Wärmetauscher übertragen wird, wenn Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher entnommen wird.

- 30 Dieser Wärmespeichermechanismus ermöglicht ein besonders energiesparendes Betreiben der Speicheranordnung.

- Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden nachfolgend anhand der Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen erläutert. Es zeigen:
35

Fig. 1 eine schematische Zeichnung einer erfindungsgemäßen Speicheranordnung; und

5 Fig. 2 eine schematische Darstellung von Konzentrations-Druck-Isothermen eines Metallhydridspeichers.

In Fig. 1 ist schematisch eine Speicheranordnung 100 gemäß der Erfindung dargestellt. Ein Metallhydridspeicher 5 ist über einen Verdichter 2 mit einer Wasserstoffquelle 1 verbunden. Die Wasserstoffquelle 1 enthält gasförmigen oder
10 flüssigen Wasserstoff. Der Verdichter 2 ist dazu ausgelegt, den Metallhydridspeicher 5 mit gasförmigem Wasserstoff von bis zu 1200 bar, insbesondere bis zu 5000 bar zu versorgen. Am Metallhydridspeicher 5 ist ein erster Wärmetauscher 7 angeordnet, der dazu eingerichtet ist, den Metallhydridspeicher 5 mit Wärme zu versorgen. Zwischen dem Verdichter 2 und dem Metallhydridspeicher 5 ist ein zweiter Wärmetauscher 3 und
15 ein Filter 4 angeordnet. Der Filter 4 ist dazu ausgebildet, Verunreinigungen aus dem vom Verdichter 2 oder dem ersten Wärmetauscher 3 kommenden Wasserstoff zu filtern. Damit ist gewährleistet, dass der Wasserstoff auch nach Entnahme aus dem Metallhydridspeicher 5 chemisch rein ist und in höchster Qualität entnommen werden kann. Insbesondere genügt der Filter 4 den erforderlichen Reinheitsstandards gemäß
20 der Norm SAE 2719.

Der zweite Wärmetauscher 3 ist in einem ersten Wärmetauschkreislauf 11 mit einer ersten Kreislaufröhre 10 angeordnet, und dazu ausgebildet, über ein Wärmeträgermedium des ersten Wärmetauschkreislaufs 11 einen dritten
25 Wärmetauscher 8 mit Wärme zu versorgen. Diese Wärme wird insbesondere beim Befüllen des Metallhydridspeichers 5 gewonnen, bzw. erzeugt, da der vom Verdichter 2 zur Verfügung gestellte Wasserstoff vor Zuleitung in den Metallhydridspeicher 5 gekühlt wird, und daher Wärme abgeführt werden muss. Die dabei abgeführte Wärme wird dem dritten Wärmetauscher 8 zugeführt, der auch als Wärmespeicher dient. Der
30 dritte Wärmetauscher 8 ist an einem zweiten Wärmetauschkreislauf 12 mit einer zweiten Kreislaufröhre 9 angeordnet, und dazu ausgebildet, über ein Wärmeträgermedium des zweiten Wärmetauschkreislaufs 12, falls erforderlich, den am Metallhydridspeicher 5 angeordneten ersten Wärmetauscher 7 mit der erforderlichen Prozesswärme für die Entnahme von Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher 5 zu
35 versorgen.

Um bei der Entnahme von Wasserstoff einen Druckabfall im Metallhydridspeicher 5 zu vermeiden bzw. zu kompensieren, wird dem Metallhydridspeicher 5 Wärme bei der Entnahme von Wasserstoff zugeführt. Da die Umwandlung von Metallhydrid in Metall
5 und Wasserstoff ein endothermer Prozess ist, entsteht bei der Entnahme von Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher 5 Kälte. Diese Kälte wird durch die Wärmezufuhr durch den ersten Wärmetauscher 7 kompensiert, so dass die Temperatur und der Druck im Metallhydridspeicher 5 annähernd konstant bleibt, zumindest aber in einem vordefinierten Intervall von $\pm 10\%$ des Betriebsdrucks bzw.
10 der Betriebstemperatur bleibt.

Die erfindungsgemäße Speicheranordnung 100 erlaubt somit den Betrieb eines Metallhydridspeichers 5 als Konstantdruckspeicher. Weiterhin gewährt die spezifische Anordnung und das Zusammenwirken des ersten, zweiten und dritten Wärmetauschers
15 7, 3, 8 einen äußerst energieeffizienten und ökonomischen Betrieb einer solchen Speicheranordnung 100, da entstehende Wärme in der gleichen Anlage weiterverwendet wird.

Da der Metallhydridspeicher 5 im Idealfall keinerlei Lastwechseln ausgesetzt ist,
20 gewährt die Speicheranordnung 100 einen nahezu verschleißfreien Betrieb eines solchen als Konstantdruckspeicher betriebenen Metallhydridspeicher 5. Lastwechsel treten insbesondere nur bei der erstmaligen Befüllung und bei vollständiger Entleerung auf. Der Metallhydridspeicher 5 soll daher aufgrund der Drucktoleranzen eine Druckänderung oder einen Druckabfall von bis zu 200 bar standhalten können, d.h. der
25 Metallhydridspeicher 5 ist für einen solchen Druckwechsel ausgelegt. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der Metallhydridspeicher 5 für bis zu 1000 Vollastwechsel ausgelegt ist.

Der so betriebene Metallhydridspeicher 5 bildet einen Konstantdruckspeicher ohne
30 bewegliche Teile und erfordert insbesondere keinerlei Kolbendichtungen wie sie bei herkömmlichen Konstantdruckspeichern anzutreffen sind.

Zum Erfassen des Drucks weist die Speicheranordnung 100 zumindest einen Drucktransmitter auf, der so in der Speicheranordnung angeordnet ist, dass der Druck
35 im Metallhydridspeicher 5 ermittelt werden kann. Über ein Steuermittel, das

insbesondere den im Metallhydridspeicher 5 herrschenden Druck als Steuersignal verwendet, wird genau die gleiche Menge an Wasserstoff in den Metallhydridspeicher 5 nachgefordert, wie entnommen wurde. Dies kann gleichzeitig geschehen, oder aber zeitversetzt nach der Entnahme.

5

Stromab oder am Metallhydridspeicher 5 ist ein Dispenser 6 angeordnet, über den der Wasserstoff unter gleichbleibendem Druck aus dem Metallhydridspeicher 5 entnommen werden kann.

10 Das Speichermedium für den Metallhydridspeicher 5 wird vorzugsweise anhand der Betriebstemperatur und der gewünschten Drücke gewählt.

Insbesondere kommen dabei die folgenden Legierungen als Speichermedium in Betracht. In Klammern ist der Temperaturbereich in dem die bevorzugte Betriebstemperatur der Legierungen liegt, vermerkt:

15 Niedrigtemperaturhydride (-20°C bis 80°C), wie beispielsweise Zr-Mn, Fe-Ti, La-Ni oder Ti-Mn.

Mitteltemperaturhydride (80°C bis 200°C), wie beispielsweise Alanate oder Amide, Hochtemperaturhydride (200°C bis 400°C), wie beispielsweise Mg, Mg-Ni, oder

20 anderen Legierungen, wie beispielsweise in der WO2014198948 A1 offenbart.

D.h. die Betriebstemperatur des Metallhydridspeichers 5 richtet sich nach der verwendeten Legierung. So kann beispielsweise beim Einsatz einer Ti-Mn- (Titan-Mangan) Legierung als Speichermedium pro Kubikmeter Speichervolumen 70 kg

25 Wasserstoff gespeichert werden. Dieser Wert ist ab ca. 200 bar Speicherdruck im Metallhydridspeicher 5 annähernd konstant. Dadurch kann bei 900 bar Betriebsdruck anstatt rund 45 kg/m³ (was der Dichte von Wasserstoff bei 900 bar bei 303 K entspricht), wie es bei herkömmlichen Wasserstoffspeichern der Fall ist, schon 70kg/m³ gespeichert werden. Gleiches gilt für einen Betriebsdruck von 500 bar. Die

30 Betriebstemperatur eines solchen Ti-Mn-Speichers liegt dabei je nach Betriebsdruck zwischen 0°C und 50°C.

Die Berechnung des speicherbaren Wasserstoffvolumens V_{H_2} kann folgendermaßen durchgeführt werden:

35

$$V_{\text{Speicher}} \cdot 0,7 = V_{\text{Speichermedium}}$$

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{Speichermedium}} \cdot \text{Füllgrad}$$

$$\text{Füllgrad} \approx 70 \text{ g/l (für Ti-Mn)}$$

Dabei ist V_{Speicher} das gesamte im Metallhydridspeicher 5 zur Verfügung stehende
 5 Volumen. $V_{\text{Speichermedium}}$ ist gleich dem Volumen, das durch das Speichermedium
 eingenommen wird und V_{H_2} ist die speicherbare Menge an Wasserstoff, wobei der
 maximale Füllgrad durch das spezifische Material des Speichermediums gegeben ist.

In Fig. 2 ist schematisch der Verlauf des Wasserstoffdrucks im Metallhydridspeicher 5
 10 als Funktion der Wasserstoffkonzentration c im Metallhydridspeicher 5 für drei
 verschiedene Temperaturen T_1 , T_2 , T_3 dargestellt.

Entlang der x-Achse ist die Wasserstoffkonzentration c im Metallhydridspeicher 5
 aufgetragen und entlang der y-Achse ist der Druck p im Metallhydridspeicher 5
 15 aufgetragen. Die drei Kurven im Diagramm entsprechen drei verschiedenen
 Isothermen für die Temperaturen T_1 , T_2 , T_3 im Metallhydridspeicher 5, wobei die
 unterste Kurve der niedrigsten Temperatur T_1 entspricht und die oberste Kurve der
 höchsten Temperatur T_3 entspricht.

20 Alle drei Isothermen weisen einen Sattelbereich (angedeutet und begrenzt durch die
 gestrichelten Linien) auf, in dem trotz steigender bzw. fallender
 Wasserstoffkonzentration im Metallhydridspeicher 5 der Druck nicht ansteigt bzw. fällt.
 Dies ist der Bereich in dem Wasserstoff in Metallhydrid gebunden bzw. aus dem
 Metallhydrid freigesetzt wird.

25

Durch den Einsatz und das Betrieben des Metallhydridspeichers 5 als
 Konstantdruckspeicher, werden die Vorteile des herkömmlichen Druckspeichers und
 die Vorteile eines Konstantdruckspeichers verbunden.

Bezugszeichenliste

1	Wasserstoffquelle
2	Verdichter
3	Zweiter Wärmetauscher
4	Filter
5	Metallhydridspeicher
6	Dispenser
7	Erster Wärmetauscher
8	Dritter Wärmetauscher
9	Zweite Kreislaufpumpe
10	Erste Kreislaufpumpe
11	Erster Wärmetauschkreislauf
12	Zweiter Wärmetauschkreislauf
100	Speicheranordnung
C	Wasserstoffkonzentration
T1	Temperatur der ersten Isotherme
T2	Temperatur der zweiten Isotherme
T3	Temperatur der dritten Isotherme
P	Wasserstoffdruck

Patentansprüche

1. Speicheranordnung (100) zur Entnahme von Wasserstoff unter gleichbleibendem Druck aus einem Metallhydridspeicher (5), aufweisend:
 - ein Wasserstoff-Reservoir (1), in dem Wasserstoff speicherbar ist,
 - 5 - einen Metallhydridspeicher (5), der mit dem Wasserstoff-Reservoir verbunden ist,
 - einen ersten Wärmetauscher (7), der dazu ausgebildet ist, den Metallhydridspeicher (5) auf eine vordefinierte Betriebstemperatur einzustellen,
- 10 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Speicheranordnung (100) so konfiguriert ist, dass wenn Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher (5) entnommen wird, der erste Wärmetauscher (7) dem Metallhydridspeicher (5) Wärme zuführt, so dass der Druck und die Temperatur im
15 Metallhydridspeicher (5) innerhalb eines vordefinierten Druckintervalls umfassend einen vordefinierten Betriebsdruck und innerhalb einer vordefinierten Temperaturspanne umfassend eine Betriebstemperatur bleiben.
2. Speicheranordnung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine
20 obere Grenze des Druckintervalls durch den 1.1-fachen Betriebsdruck gegeben ist und eine untere Grenze des Druckintervalls durch den 0.9-fachen Betriebsdruck gegeben ist.
3. Speicheranordnung gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass
25 eine obere Grenze der Temperaturspanne durch das 1.1-fache der Betriebstemperatur gegeben ist, und eine untere Grenze der Temperaturspanne durch das 0,9-fache der Betriebstemperatur gegeben ist.
4. Speicheranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch**
30 **gekennzeichnet**, dass der Betriebsdruck zwischen 300 bar und 1200 bar, insbesondere bei 620 bar oder bei 1000 bar liegt.
5. Speicheranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch**
gekennzeichnet, dass die Betriebstemperatur zwischen -40°C und 80°C liegt.

6. Speicheranordnung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallhydridspeicher (5) ein Speichermedium aufweist, wobei das Speichermedium eine Titan-Mangan Legierung aufweist und wobei insbesondere das Speichermedium aus der Titan-Mangan Legierung besteht.
7. Speicheranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Speicheranordnung (100) einen zweiten Wärmetauscher (3) und einen dritten Wärmetauscher (8) aufweist, wobei der zweite Wärmetauscher (3) so in der Speicheranordnung (100) angeordnet ist, dass aus dem Wasserstoff-Reservoir (1), insbesondere über den Verdichter (2), bereitgestellter Wasserstoff durch den zweiten Wärmetauscher (3) auf eine vordefinierte Temperatur einstellbar ist, wobei die Temperatur insbesondere niedriger als oder gleich hoch wie die Betriebstemperatur des Metallhydridspeichers (5) ist, und wobei der dritte Wärmetauscher (8) wärmeleitend mit dem zweiten Wärmetauscher (3) verbunden ist, und so in der Speicheranordnung (100) angeordnet ist, dass er den ersten Wärmetauscher (7) mit Wärme versorgen kann.
8. Speicheranordnung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Speicheranordnung (100) so ausgebildet ist, dass der Metallhydridspeicher (5) als Konstantdruckspeicher betreibbar ist.
9. Verfahren zum Betreiben eines Metallhydridspeichers (5) in einer Speicheranordnung (100) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend die Schritte:
- Befüllen des Metallhydridspeichers (5) mit gasförmigem Wasserstoff,
 - Einstellen einer Betriebstemperatur und eines Betriebsdrucks im Metallhydridspeicher (5),
 - Entnahme von Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher (5), wobei bei der Entnahme dem Metallhydridspeicher (5) Wärme zugeführt wird, so dass die Temperatur im Metallhydridspeicher (5) in einer vordefinierten Temperaturspanne um die Betriebstemperatur bleibt und der Druck im Metallhydridspeicher (5) in einem vordefinierten Druckintervall um den Betriebsdruck bleibt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim Befüllen des Metallhydridspeichers (5) mit Wasserstoff Wärme vom zweiten Wärmetauscher (3) an den dritten Wärmetauscher (8) übertragen wird, wobei die übertragene Wärme
5 des dritten Wärmetauschers (8) auf den ersten Wärmetauscher (7) übertragen wird, wenn Wasserstoff aus dem Metallhydridspeicher (5) entnommen wird.

1/1

Fig. 1

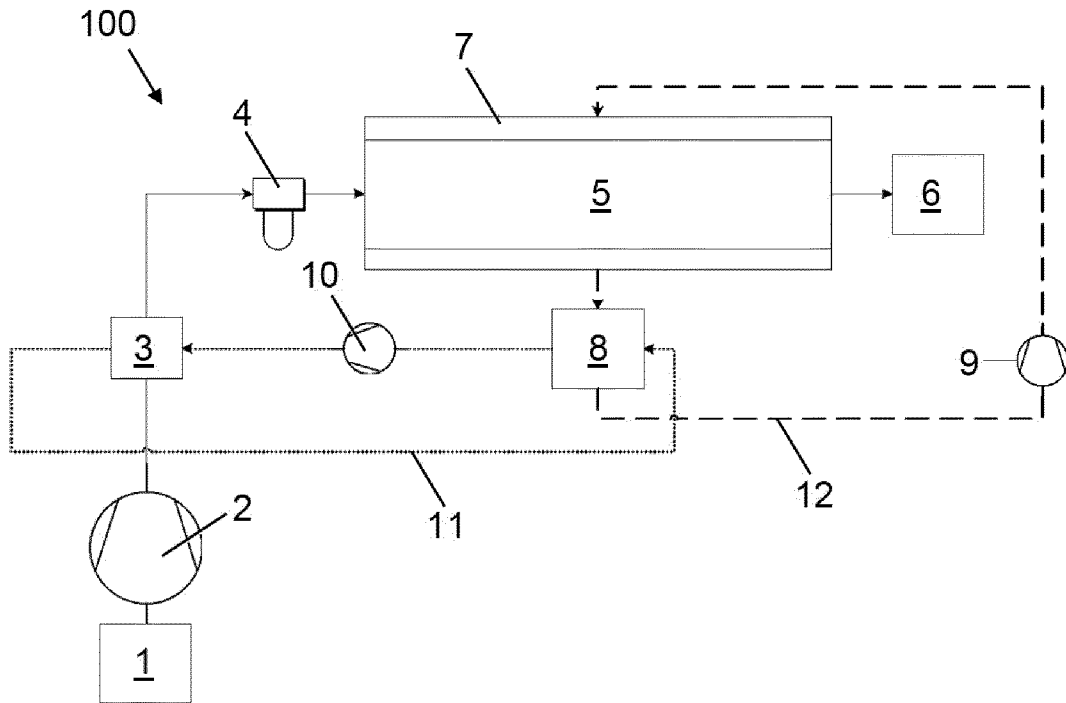
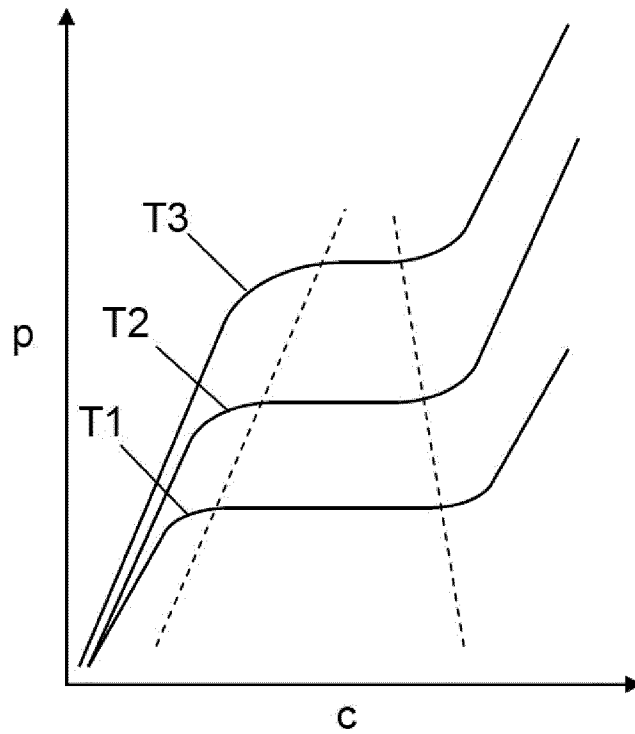


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/025309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F17C11/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 599 867 A (RETALLICK WILLIAM B [US]) 15 July 1986 (1986-07-15) abstract; figures column 3, line 38 - line 53 column 3, line 60 - line 63 -----	1-10
A	CA 2 790 561 A1 (HYDREXIA PTY LTD [AU]) 1 September 2011 (2011-09-01) abstract; figures page 1, line 22 - line 26 page 8, line 4 - line 9 page 10, line 6 - line 14 -----	1-10
A	US 4 211 537 A (TEITEL ROBERT J [US]) 8 July 1980 (1980-07-08) column 3, line 53 - line 67 abstract; figures ----- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2017

Date of mailing of the international search report

27/11/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrère, Jean

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/025309

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/097100 A1 (WEICKERT MATHIAS [DE] ET AL) 10 April 2014 (2014-04-10) abstract; figures page 2, paragraph 31 page 3, paragraphs 37,38,44,46 page 7, paragraphs 99,101,102 -----	1-10
A	US 2011/252962 A1 (VON HELMOLT RITTMAR [DE] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) abstract; figures page 3, paragraphs 25,26 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/025309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4599867	A	15-07-1986	NONE
CA 2790561	A1	01-09-2011	AU 2011220329 A1 23-08-2012
			BR 112012020936 A2 31-01-2017
			CA 2790561 A1 01-09-2011
			CN 102782390 A 14-11-2012
			EP 2539624 A1 02-01-2013
			JP 5993307 B2 14-09-2016
			JP 2013520621 A 06-06-2013
			KR 20120134113 A 11-12-2012
			SG 183167 A1 27-09-2012
			US 2012298206 A1 29-11-2012
			US 2017030526 A1 02-02-2017
			WO 2011103627 A1 01-09-2011
			ZA 201205725 B 25-09-2013
US 4211537	A	08-07-1980	NONE
US 2014097100	A1	10-04-2014	NONE
US 2011252962	A1	20-10-2011	DE 102011017206 A1 10-11-2011
			US 2011252962 A1 20-10-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. F17C11/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

F17C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 599 867 A (RETALICK WILLIAM B [US]) 15. Juli 1986 (1986-07-15) Zusammenfassung; Abbildungen Spalte 3, Zeile 38 - Zeile 53 Spalte 3, Zeile 60 - Zeile 63 -----	1-10
A	CA 2 790 561 A1 (HYDREXIA PTY LTD [AU]) 1. September 2011 (2011-09-01) Zusammenfassung; Abbildungen Seite 1, Zeile 22 - Zeile 26 Seite 8, Zeile 4 - Zeile 9 Seite 10, Zeile 6 - Zeile 14 -----	1-10
A	US 4 211 537 A (TEITEL ROBERT J [US]) 8. Juli 1980 (1980-07-08) Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 67 Zusammenfassung; Abbildungen ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrère, Jean

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2014/097100 A1 (WEICKERT MATHIAS [DE] ET AL) 10. April 2014 (2014-04-10) Zusammenfassung; Abbildungen Seite 2, Absatz 31 Seite 3, Absätze 37,38,44,46 Seite 7, Absätze 99,101,102 -----	1-10
A	US 2011/252962 A1 (VON HELMOLT RITTMAR [DE] ET AL) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) Zusammenfassung; Abbildungen Seite 3, Absätze 25,26 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/025309

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4599867	A	15-07-1986	KEINE
CA 2790561	A1	01-09-2011	AU 2011220329 A1 23-08-2012 BR 112012020936 A2 31-01-2017 CA 2790561 A1 01-09-2011 CN 102782390 A 14-11-2012 EP 2539624 A1 02-01-2013 JP 5993307 B2 14-09-2016 JP 2013520621 A 06-06-2013 KR 20120134113 A 11-12-2012 SG 183167 A1 27-09-2012 US 2012298206 A1 29-11-2012 US 2017030526 A1 02-02-2017 WO 2011103627 A1 01-09-2011 ZA 201205725 B 25-09-2013
US 4211537	A	08-07-1980	KEINE
US 2014097100	A1	10-04-2014	KEINE
US 2011252962	A1	20-10-2011	DE 102011017206 A1 10-11-2011 US 2011252962 A1 20-10-2011