

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) **DD 291 610 A5**

5(51) F 17 C 1/00
F 17 C 5/04
F 25 J 1/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD F 17 C / 337 106 7	(22)	15.01.90	(44)	04.07.91
(31)	71/89	(32)	16.01.89	(33)	AT

(71)	siehe (73)
(72)	Schütz, Peter, Dr. Dipl.-Ing., AT
(73)	ELIN Energieversorgung Gesellschaft m.b.H., 1141 Wien, AT

(54) Rezyklierbare Wasserstoffpatrone und Verfahren zu deren Herstellung und Wiederaufbereitung

(55) Wasserstoffpatrone, rezyklierbar; Herstellungsverfahren; Behälter; wasserstoffbindendes Material
(57) Die Erfindung betrifft eine rezyklierbare Wasserstoffpatrone und Verfahren zu deren Herstellung und Wiederaufbereitung, wobei die Wasserstoffpatrone aus einem Behälter in Art einer Spraydose, Gascartouche, Sodawasserpatrone oder eines Feuerzeuggas-Nachfüllbehälters besteht, der ein wasserstoffbindendes, mit Wasserstoff beladenes Metall enthält.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Rezyklierbare Wasserstoffpatrone, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus einem Behälter in einer Art Spraydose, Gascartouche, Sodawasserpatrone oder eines Feuerzeuggas-Nachfüllbehälters besteht, der ein wasserstoffbindendes, mit Wasserstoff beladendes Metall enthält.
2. Wasserstoffpatrone nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als wasserstoffbindendes Metall hydridbildende Legierungen, insbesondere ein Titanlegierung enthält.
3. Verfahren zur Herstellung und Wiederaufbereitung einer Wasserstoffpatrone, nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wasserstoffbindende Metall in einem zu öffnenden Druckbehälter mit Wasserstoff beladen und bei geeignet niedriger Temperatur und erhöhtem Druck in die Patronenbehälter eingefüllt wird, worauf diese verschlossen werden und nach Abgabe des Wasserstoffs, das vom Wasserstoff im wesentlichen befreite Metall aus den Behältern entnommen und dem Verfahren wieder zugeführt wird.
4. Verwendung der Wasserstoffpatrone nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in Kombination mit Brennstoffzellen oder als Wasserstoffquelle für kleine Autogenschweißgeräte, katalytisch arbeitende Lötkolben oder Meß- bzw. Analysengeräte eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine rezyklierbare Wasserstoffpatrone, die in praktischer Weise eine Versorgung von Kleinverbrauchern mit Wasserstoff gewährleistet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Wasserstoff wird oft als der Energieträger der Zukunft bezeichnet. Die Markteinführung scheiterte bisher jedoch am hohen Preis und an der schlechten Handhabbarkeit.

Derzeit ist Wasserstoff in den drei folgenden Speicherformen erhältlich:

1. In Hochdruckspeichern, in denen das Gas unter hohem Druck, meist bei etwa 150 bar, aufbewahrt wird. Diese Speicherform, z. B. Gasflaschen, ist sehr gebräuchlich, aber durch das hohe Leergewicht der Flaschen, eine gewisse Mindestgröße derselben und diverse Sicherheitsvorschriften in der Anwendung beschränkt.
2. Wasserstoff kann bei sehr tiefen Temperaturen (-235°C) verflüssigt und in dieser Form aufbewahrt und transportiert werden. Diese Speicherform findet bei sehr großen Einheiten, z. B. Tankschiffen Verwendung, scheidet aber aus ökonomischen und technischen Gründen aus, wenn an kleine Verbraucher gedacht wird.
3. Die sicherste und modernste Speicherform ist die mit Hilfe von wasserstoffbindenden Materialien. Hier wird das Wasserstoffgas z. B. unter Druck in das Metallgitter spezieller Legierungen eingelagert und kann unter vermindertem Druck und durch Wärmezufuhr wieder aus dem Speichermedium entnommen werden. Bei Verwendung von Metall-Legierungen zur Bindung des Wasserstoffs wird von Hydridspeichern gesprochen. Es können aber auch andere Substanzen zur Bindung des Wasserstoffs verwendet werden, wie Zeolithe, keramische Substanzen, Aktivkohle oder spezielle Kunststoffe, die den Wasserstoff adsorptiv zu binden vermögen und sich dadurch als sich Speichermedium eignen. Ein Vorteil dieser Speicherform ist u. a., daß dabei Wasserstoff mittlerer Qualität durch die Getterwirkung der Metallegierung in eine hochreine Form umgewandelt wird.

Die hierfür gebräuchlichen Behälter sind sehr ähnlich den Hochdruckflaschen ausgeführt. Das wasserstoffbindende Material wird als Granulat in spezielle Druckflaschen abgefüllt, die innen und außen über Wärmetauscher verfügen, um die freiwerdende Wärme beim Beladen und die erforderliche Wärme beim Entladen ab- bzw. zuführen zu können. Beim Beladen des Speichers sind Ladedrücke von 40 bar erforderlich, obwohl der Gleichgewichtsdruck und Entladedruck üblicherweise nur im Bereich von 1 bar liegt. Konventionelle Wasserstoffbehälter auf Basis wasserstoffbindender Materialien zeichnen sich daher durch schlechte Ausführung, Druckbeständigkeit, Wärmeaustauscheinrichtungen, Zyklisierbarkeit, lange Lebensdauer und deshalb relativ hohen Preis aus. Die Handhabbarkeit ist durch großes Gewicht und Volumen der Behälter ziemlich mühselig. Die Speichervolumina der bisher bekannten Hydridspeicher sind für Wasserstoffmengen von 1 bis 5 m^3 ausgelegt.

Aus dem bisher Gesagten geht eindeutig hervor, daß die bekannten Wasserstoffspeicherformen aufwendig sind in bezug auf die verwendeten Behälter, die für den Alltagsgebrauch im kleinen viel zu schwer und unhandlich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine leicht handhabbare rezyklierbare Wasserstoffpatrone sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß eine rezyklierbare Wasserstoffpatrone aus einem Behälter in Art einer Spraydose, Gascartouche, Sodawasserpatrone oder eines Feuerzeuggas-Nachfüllbehälters besteht, der ein wasserstoffbindendes mit Wasserstoff beladenes Material enthält. Im Dampfkesselgesetz ist die Druckfestigkeit derartiger Behälter gesetzlich festgehalten. Es wird hierzu insbesondere auf den Erlaß 141 (BGI 132/81) verwiesen.

Vorzugsweise enthält die Patrone als wasserstoffbindendes Material hydridbildende Metallegierungen, insbesondere Titanlegierungen, aber auch Zeolithe und keramische Materialien, Aktivkohle oder wasserstoffbindende Kunststoffe. Materialien, die einem unteren Energieinhalt von ca. 1 kWh/Liter Speichersubstanz entsprechen, stellen die untere Grenze der Anwendbarkeit dar. Substanzen mit zu hohen Gleichgewichtsdrücken scheiden zur Verwendung in den Spraydosen-artigen Behältern aus.

Der bevorzugte Weg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasserstoff-Patronen besteht darin, daß das wasserstoffbindende Material in einem zu öffnenden Druckbehälter mit Wasserstoff beladen und bei geeignet niedriger Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck in die Patronenbehälter umgefüllt wird, worauf diese verschlossen werden. Die Temperatur für den Umfüllvorgang wird man günstigerweise so wählen, daß der Gleichgewichtsdruck möglichst gering ist. Diese Vorgänge erfolgen beim Hersteller der Patronen, sodaß der Verbraucher einen fertigen, leicht handhabbaren Behälter zur Verfügung gestellt bekommt, der nach dem Verbrauch des Wasserstoffs durch ein Sammelsystem zum Hersteller zurückgeliefert wird. Dort wird das vom Wasserstoff befreite Material wieder aus den Behältern entnommen und zur neuerlichen Wasserstoffbeladung rezykliert.

Demgegenüber ist zu beachten, daß bei den derzeit im Gebrauch stehenden, wieder aufladbaren Hydridspeichern der Letztverbraucher den Wasserstoff meist in Druckflaschen einkauft und diesen dann in den Hydridspeicher umfüllt. Dies ist äußerst kostspielig, da das Flaschengas etwa das 100-fache des Fabrikspreises beim Erzeuger kostet. Es erscheint deshalb vorteilhaft, den Beladungsvorgang des Metallhydrids großtechnisch, direkt in der Fabrik, vorzunehmen, um so den Gaspreis zu minimieren.

Auf diese Weise wird auch die große Druckhysterese zwischen Be- und Entladen des wasserstoffbindenden Materials umgangen. Ein Speicher, der nur auf einmaliges Entladen konzipiert ist, kann dünnwandig und billig ausgeführt werden, da er nur geringen Druck und kurze Lebensdauer dimensioniert werden muß.

Die erfindungsgemäßen Speicher haben naturgemäß keine zusätzlichen Wärmeaustauscher. Dadurch wird zwar die Entladegeschwindigkeit verringert, es erhöht sich aber gleichzeitig die Energiedichte, d. h. der Energieinhalt pro Gewichts- bzw. Volumenanteil, weil das Totgewicht minimiert wird.

Die Hauptvorteile der Erfindung liegen somit in einer billigen Wasserstoffversorgung in kleinem Maßstab durch Einsatz preiswerter, dünnwandiger Einwegbehälter, Fabrikladung der wasserstoffaufnehmenden Materialien mit Wasserstoff sowie geringes Totgewicht durch Vermeidung von Wärmetauschern und anderen Zusatzeinrichtungen.

Als Behälter für die erfindungsgemäßen Wasserstoffpatronen eignen sich preiswerte, an sich bekannte und im Handel befindliche Cartouchen, z. B. in Art von Spraydosen, Campinggascartouchen, Sodawasserpatronen oder Feuerzeuggas-Nachfüllbehältern.

Die fertigen Patronen werden über konventionelle Vertriebswege dem Letztverbraucher zugeführt, der sie als Gasquelle verwendet. Die entladenen Patronen werden vom Händler zurückgenommen und an den Hersteller retourniert. Dort wird das Material aus den Patronen wiedergewonnen, wieder mit Wasserstoff beladen und in neue Patronen abgefüllt. Der Produktionskreislauf ist damit geschlossen.

Alle Verfahrensschritte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Patronen, wie das Beladen des wasserstoffaufnehmenden Materials, z. B. in Form von Pulver, Granulat oder Pellets, in geeigneten Druckbehältern unter hohem Wasserstoffdruck und Abführen der dabei entstehenden Wärme sowie das Füllen der Patronen bei niedriger Temperatur unter geringfügig erhöhtem Druck sind für den Fachmann problemlos durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen Patronen können zum Beispiel im Laboratorium und in tragbaren Geräten als Quelle für hochreinen Wasserstoff eingesetzt werden, wobei Kleinpatronen für ultrareinen Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden können, die direkt in Meß- oder Analysengeräte eingesetzt werden können. Die Verwendung als Gasquelle für kleinste Autogenschweißgeräte oder katalytische Lötkolben ist möglich. Ein besonderer Anwendungsfall ist die Erzeugung von elektrischem Strom in Verbindung mit kleinen Brennstoffzellen. Generell erscheint der Einsatz von Hydridpatronen überall dort sinnvoll, wo Volumen und Gewicht des Speichers minimiert werden sollen und rasche Nachladbarkeit (Auswechseln der Patronen) erwünscht ist.

Ausführungsbeispiel:

1 Kilogramm hydridbildende Titanlegierung No. 5777 der Firma HWT, mit einem spezifischen Gewicht von 3,2–3,8 g/ccm wurde in einem verschließbaren Druckgefäß langsam mit Wasserstoff beladen. Der Enddruck betrug 30 bar, die Wärme wurde durch ein Wasserbad abgeführt. Nach dem Beladen wurde das Druckgefäß samt Inhalt in einem Tiefkühlgerät auf –20°C abgekühlt. Für die genannte Legierung ist der Gleichgewichtsdruck bei 0°C im beladenen Zustand etwa 100 mbar. Man kann diese Legierung im beladenen Zustand daher problemlos unter Tiefkühlung drucklos umfüllen. Ein geringer Überdruck soll nur andere Gase fernhalten.

Die Gleichgewichtsdrücke der Legierung 5777 im beladenen Zustand, d. h. bei ca. 1,5 Gew. % H₂ in der Legierung sind folgende:

°C	20	40	70	100
bar	1	5	11	70

Selbst bei 70 bar und einem "berstenden" Speicher findet keine Explosion statt, da der Wasserstoff nur langsam aus dem Hydrid herausdiffundiert. Um die Wandstärke des Behälters jedoch auf jeden Fall gering halten zu können, kann man ein einfaches druck- und/oder temperaturabhängiges Sicherheitsventil vorsehen.

Die Teile einer handelsüblichen 200 ml Spraydose aus tiefgezogenem Stahl wurde von einem österreichischen Erzeuger bezogen. Das Gefäß wurde inwändig mit 3 Lagen handelsüblichem chemikalienbeständigem Kunststofflack ausgekleidet. Der kalte Druckbehälter, die Teile der Spraydose und nötiges Werkzeug wurden in eine kleine Glovebox gestellt und die Box mit Wasserstoffgas unter leichtem Druck gefüllt.

Der Druckbehälter wurde danach geöffnet und das Hydridmaterial bis ca. 5 mm unter den oberen Rand in die Spraydose eingefüllt. In den freibleibenden Raum wurde eine ca. 7 mm dicke Schicht Glaswolle gepreßt. Der Deckel der Spraydose am Rand mit einer dünnen Schicht Zweikomponentenklebers eingestrichen und in die Dose eingepreßt. Schließlich wurde der Rand vorsichtig verquetscht.

Nach dem Aushärten des Klebers wurde die Spraydose-Hydridpatrone der Glovebox entnommen und durch Eintauchen in ein Wasserbad auf Dichtigkeit geprüft. Die hergestellte Patrone war dicht.

Anschließend wurde der Gewichtsverlust der Patrone über 10 Tage beobachtet; das Gewicht blieb im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

Als letztes wurde die Patrone über das eingebaute Ventil entladen und die Menge freigesetzten Wasserstoffes volumetrisch geprüft. Der Wasserstoffinhalt der Patrone entsprach einer Wasserstoffkonzentration von 1,4% im Metall, was auf Grund der Gleichgewichtskurven für das Material zu erwarten war.