



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 70491

C(45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 19 09 1980

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ H 01 M 10/50, 2/12 // H 01 M 10/52

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 811046
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 03.04.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 03.04.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 11.10.81
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 27.03.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 10.04.80

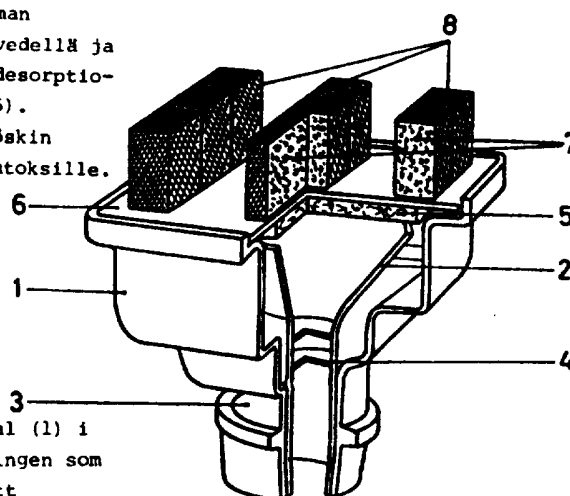
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3013754.3
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Am Leineufer 51, 3000 Hannover 21,
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
(72) Konstantin Ledjeff, Schwalbach, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE)
(74) Leitzinger Oy
(54) Sulkutulppa, jossa on rekombinaattori - Stängningspropp med rekombinator

(57) Tiivistelmä

Sulkutulppa sähköakkuja varten, joissa on muovikoteloon (1) sovitettu rekombinaatiokatalyytti (5). Lämmön kasaantumien aiheuttama ylikuumeneminen voidaan välttää siten, että rekombinaatiolämpö johdetaan lämpöä johtavan kannen (6) välityksellä varastoon, joka sisältää lämpöä kuluttavaa väliainetta. Tällaisena varastolaitteena on lankahäkin (8) ympäröimät huokoiset molekyyliseulaosat (7), jotka ympäristön ilman vesihöyryn adsorption johdosta kuormittuvat helposti vedellä ja luovuttavat tämän jälleen pois, jolloin tarpeellinen desorptio- ja haihtumisenenergia poistuu kuumasta katalyytistä (5). Lämpöä kuluttavina väliaineina tulevat kysymykseen myöskin aineet, jotka ovat alttiita endotermisille faasin muutoksille.

Fig.1



(57) Sammandrag

Spärrpropp för lackulatorer försedda med plastfodral (1) i vilken rekombinationskatalyten (5) finns. Överhettningen som härrör sig av värmets ackumulering, undvikas genom att rekombinationsvärmens leds genom förmedling av det värmeledande locket (6) till ett förråd som innehåller värmeförbrukande medium. I en dylik förrådsanordning finns porösa molekylsikt-delar (7) omgivna av en trådbur (8), vilka på grund av absorption av omgivningens vattenångor lätt belastas med vatten och avger det igen, varvid den nödvändiga desorptions och avdunstningsenergin avgår ur den heta katalyten (5). Som värmeförbrukande medium användes även ämnen vilka är benägna till endotermiska fasförändringar.

Sulkutulppa, jossa on rekombinaattori - Stängningspropp med rekombinator

Keksinnön kohteena on sulkutulppa vesipitoisia elektrolyyttejä sisältäviä akkuja varten, jossa sulkutulpassa on laite akun käytön yhteydessä syntyvien kaasujen katalyyttistä rekombinaatiota varten.

Käytettäessä rekombinaattoreita akun kennojen ja paristojen päällä esiintyy tavallisesti termisiä ongelmia, koska räjähdyskaasurekombinaatio on eksoterminen ilmiö tai tapahtuma, ja niin ollen suuria lämpömääriä täytyy johtaa ympäristöön. Rekombinaattoreiden erittäin suuri kuormitus esiintyy varauksen aikana ja useimmiten johtaa täydelliseen kaasuuntumiseen. Koko varausvirta käytetään silloin pelkästään veden elektrolyysiin, ja rekombinaatiokatalyytissä muutettavan räjähdyskaasun määrä on vastaavasti suuri.

Mitoituksen ollessa riittävä, täytyisi rekombinaattorin pystyä rekombinoimaan nämä elektrolyysikaasut ilman ylikuumenemista. Lämmönvaihtopintojen koko ja siten rekombinaattorin ulkomitat olisivat määrääviä varauskaasuuntumiselle. Tällainen rekombinaattori osoittautuu epäkäytännölliseksi käyttövaiheissa, jossa on vähäinen kaasun tulo, esim. purkauksessa, koska se tähän nähden on ylimoitettu. Toisaalta rekombinaattori ylikuumenisi varattaessa, josta se mitoitukseltaan soveltuisi yksinomaan purkauskasuille.

Lämmön poistoa rekombinaattorista on jo yritetty tehdä tehokkaammaksi siten, että katalyytin kannin on suuripintaaisessa kosketuksessa sulkutulpan kotelon metallia olevan, siis hyvin lämpöä johtavan kannen kanssa ja yhdistetty siten termisesti sen kanssa. Eräs tällainen sulkutulppa on tunnettu julkaisusta DE-OS 24 42 465. Tällöin rekombinaatiolämpö poistetaan pääasiallisesti johtumisen ja säteilyn vaikutuksesta

ympäristön ilmaan.

Koska rekombinaattorin suurin kuormitus sattuu yhteen varauksen ja mahdollisesti liikavarauksen päättymisen kanssa, joka on ainoastaan lyhyt toimintavaihe, suuri lämpösysäys on rajoitettu verraten lyhyeen ajanjaksoon.

Niinpä keksinnön tehtävänä on jakaa lämmön poisto kaasurekombinaatiosta pidemmälle ajalle.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että vettä adsorboiva molekyyliseula tai kantimeen järjestetty muu aines, jolla on korkea ominaislämmönvaraamiskyky, valittuna ainesryhmästä suolahydraatit, öljyt ja kiteinen, verkkoutunut keinohartsit ryhmästä, johon kuuluvat epoksihartsit, polyuretaanihartsit ja polyesterihartsit, on järjestetty tulpan ulkopinnalle lämpöäjohtavasti katalyyttiaineksen kanssa.

Tällä tavalla on mahdollista estää rekombinaattorin ylikuumeneminen joko toimittamalla lämpöä varastoon tai kuluttamalla se lämpöä käyttävän tapahtuman yhteydessä.

Sopivina lämpövarastoina tulevat kysymykseen aineet, joilla on suuri ominaislämpö tai joissa voi tapahtua lämmön tuonnin vaikutuksesta faasimuutoksia. Esimerkkeinä mainittakoon suolahydraatit, kuten $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$, öljyt ja keinohartsit. Viimeksi mainituissa on kysymyksessä epoksihartseihin, polyuretaanihartseihin ja polyesterihartseihin, joilla on ainakin osittain kiteiset verkkorakenteet, perustuvat tuotteet. Niiden käyttö varastoaineina latenttilämpövarastoissa on esim. julkaisun DE-OS 25 32 273 kohteena.

Varausvaiheen aikana kaikki nämä aineet ottavat vastaan lämpöä, mistä on seurauksena lämpötilan vähäinen kohoaminen, ja ne luovuttavat lämpöä purkautumisen aikana hitaasti ympäristöön.

Mainitunlainen varasto pystyisi siten termisesti vapauttamaan rekombinaattorin kuormituksesta.

Kuitenkin erittäin edullista on kytkeä lämpöä kehittävä kaasun rekombinaatio lämpöä kuluttavan kemiallisen reaktion, höyrystymisen tai desorption kanssa. Näin aikaansaadaan lämpötilan aleneminen ja estetään mahdollisesti vahingollinen liikakuumeneminen.

Ne aineet, jotka täytyy saattaa tällaisen endotermisen muutoksen alaiseksi, on tällöin kiinnitetty tarkoituksenmukaisesti kantimeen. Itse tällä kantimella täytyy olla hyvä adsorptiokyky vastaanotettavaan aineeseen nähden. Näin on mahdollista kuluttaa rekombinaattiolämpö hyvin tehokkaasti, jolloin se on käytettävä adsorbentin erottamiseksi kantimesta sekä tarpeelliseen desorptioenergiaan että myös höyrystysenergiaan.

Kanninmateriaaleiksi ilmoitetuilla edellytyksillä soveltuvat keksinnön mukaan varsinkin molekyyliseulat.

Molekyyliseuloina mainittakoon seoliitti, joka kaasuihin ja nesteisiin nähden on edullisempi suuren adsorptiokyvyn ansiosta. Keksinnön mukaisessa yhteydessä on nyt tärkeää, että adsorptio on yhdistetty lämmön kehityksen kanssa ja desorptio lämmön vastaanoton kanssa. Molekyyliseulat voidaan tehdä mielivaltaisen muotoisiksi hiukkasainekappaleiksi tai runkorakenteiksi ja sovittaa ilmoitetut rakennevaatimukset täyttäen helposti laitteeseen.

Kun sen tähden rekombinaattorin, jossa mahdollisesti katalyytin kannin on itse rekombinaatiolämmön välittömänä kehityspaikkana ja molekyyliseulan välille valmistetaan lämpöä johtava yhteys, lyhytaikaisten lämpöhuippujen esiintyessä suuri lämpövirta voi siirtyä molekyyliseulaan ja käyttää siellä sen veden desorptioon ja höyrytykseen, jonka molekyyliseula aikaisemmin on vastaan-

ottanut ilmankosteutena. Rekombinaation ja katalyytin kantimen kannalta molekyyliseula on siis lämpötilaa alentava väline.

Molekyyliseulalle veden desorptio rekombinaatiolämmön avulla on samanarvoinen kuivauksen kanssa. Kun molekyyliseula on kuiva, sen aktiivisuus on palautettu täysin ennalleen, ts. se voi ottaa vastaan jälleen kosteutta. Tämä on peräisin lepoaikoina ja varattaessa ohivirtaavasta ilmasta. Mainitsemisen arvoinen lämpötilan kohoaminen säilyy aikayksikössä vähäisen reaktion johdosta.

Kosteuden vastaanottamisen kautta, joka on adsorptiolämmön luovutuksen alaisena vapaaehtoisesti tapahtuva ilmiö, tapahtuu molekyyliseulan itseregeneroituminen lämpöä kuluttavaksi väliaineeksi, koska molekyyliseula lopulta uudelleen kykenee vetämään itseensä veden poistamiseen tarvittavan desorptio-energian kuumaksi tulevasta katalyytin kantimesta lämmön muodossa. Desorption kanssa indettinen kuivuminen ei ole mikään hetkellinen ilmiö, vaan vie tietyn ajan. Tästä on seurauksena, että rekombinaattorista lähtevä lämpövirta hidastuu enemmän tai vähemmän huippukuormituksen aikana ja pienenee siten seuraavaan purkaus- tai lepoaikaan saakka, jolloin rekombinaattori on termisesti lähes kuormittamaton.

Kuivauksen lopussa molekyyliseula on jälleen täysin aktiivinen ja valmis uuteen veden vastaanottoon. Tämä tila on verrattavissa sellaisen sileän, epäjalon metallin kanssa, joka suojakaasuatmosfäärin ulkopolella pyrkii peittymään itsestään peitekerroksella.

Kuviot 1 - 3 esittävät sulkutulppia rekombinaatiolaitteineen, jotka on varustettu keksinnön mukaisesti molekyyliseuloilla.

Esimerkiksi voidaan käyttää kuvioiden 1 ja 2 mukaista, julkaisusta DE-OS 2 442 565 tunnettua tulppaa, jossa on

suuntaissärmiön muotoinen muovikotelo 1. Suppilo 2 jakaa nysän 3 ja kaasusokkelon kautta kohoavat elektrolyyttikaasut tasaisesti katalyytin 5 yli. Tämä on yhdistetty ruostumatonta terästä olevan suuripintaisen kannen 6 kanssa tehokkaan lämmönpoisjohtamisen aikaansaamiseksi.

Kuvion 1 mukaan nyt molekyyliseula on sijoitettu irtonaisena hiukkasmuotoisena aineena 7 esimerkiksi hienosilmäisestä nikkeli-verkosta tehtyihin laatikkomaisiin häkkeihin 8, jotka ovat lujasti kannen 6 päällä. Osien 7 välitilojen täytyy olla mitoitettu siten, että on varmistettu hyvä ilmastus.

Kuvio 2 esittää toisenlaista laitetta, jossa molekyyliseulan häkki 8 on muodostettu levymäiseksi ja sijoitettu metallia olevien välikkeiden 9 välityksellä kannen päälle yhdensuuntaisesti sen yläpinnan kanssa.

Kuvion 3 mukaisen rekombinaattoritulpan lieriömäisessä sovel-lutusmuodossa voi olla edullisesti ruostumattomasta teräs-levystä tehty lieriömäinen vaippa 10, jonka sisäpinnalle on sovitettu katalyytti 5 ja jota ulkopuolella ympäröi rengas-mainen häkki 8 molekyyliseulaosaa 7 varten, jolloin jälleen välikkeet 9 on järjestetty kapean rengasvälin 11 aikaansaami-seksi ilmanvirtausta varten. Molekyyliseulan paksuuden ollessa ainoastaan pieni, häkki 8 voi nojata myöskin välittömästi lieriön vaippaan, joten rengasväli 11 voi puuttua.

Keksinnön mukaisella lämpöä varastoivan tai lämpöä kuluttavan aineen sovituksella sulkutulppaan, jossa on rekombinaattori, aikaansaadaan akun koko käyttöajan tasaisesti jaettu lämmön poisjohtaminen ilman ylikuumenemisvaaraa, ja lisäksi tulee mahdolliseksi tulpan tarkoituksenmukainen mitoitus, joka on aikaisemmin äärimmäisten vaatimusten välillä suurinta ja pienintä kaasuuntumista varten.

Patenttivaatimukset

1. Sulkutulppa vesipitoisia elektrolyyttejä sisältäviä akkuja varten, jossa sulkutulpassa on laite akun käytön yhteydessä syntyvien kaasujen katalyyttistä rekombinaatiota varten, t u n n e t t u siitä, että vettä adsorboiva molekyyliseula tai kantimeen järjestetty muu aines, jolla on korkea ominaislämmönvaraamiskyky, valittuna ainesryhmästä suolahydraatit, öljyt ja kiteinen, verkkoutunut keinohartsiryhmästä, johon kuuluvat epoksihartsit, polyuretaanihartsit ja polyesterihartsit, on järjestetty tulpan ulkopinnalle lämpöäjohtavasti katalyyttiaineksen kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sulkutulppa, t u n n e t -
t u siitä, että katalyyttilaite (5) on kytketty termisesti metallikannen (6) kanssa ja että molekyyliseula-aines (7) metallihäkkiin (8) sovitettun irtonaisen hiukkasmassan muodossa on lämpöä johtavassa yhteydessä kannen (6) kanssa.

Patentkrav

1. Stängningspropp för vattenhaltiga elektrolyter innehållande ackumulatorer, vilken stängningspropp har en anordning för katalytisk rekombination av i samband med ackumulatorns användning bildade gaser, k ä n n e t e c k n a d därav, att en vattenadsorberande molekylsikt eller något annat på en bärare anordnat material med hög specifik värmekapacitet, valt från ämnesgruppen salhydrater, oljor och kristallint, tvärbundet konstharts ur gruppen, vartill hör epoxihartser, polyuretanhartser och polyesterhartser, har anordnats på proppens ytteryta värmeledande med katalytmaterialet.

2. Stängningspropp enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d därav, att katalytanordningen (5) termiskt kopplats med metallocket (6) och att molekylsiktmaterial (7) i form av en i en metallbur (8) anordnad lös partikelmassa står i värmeledande förbindelse med locket (6).

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)2 213 219 (H 01 M 10/52).

Fig. 1

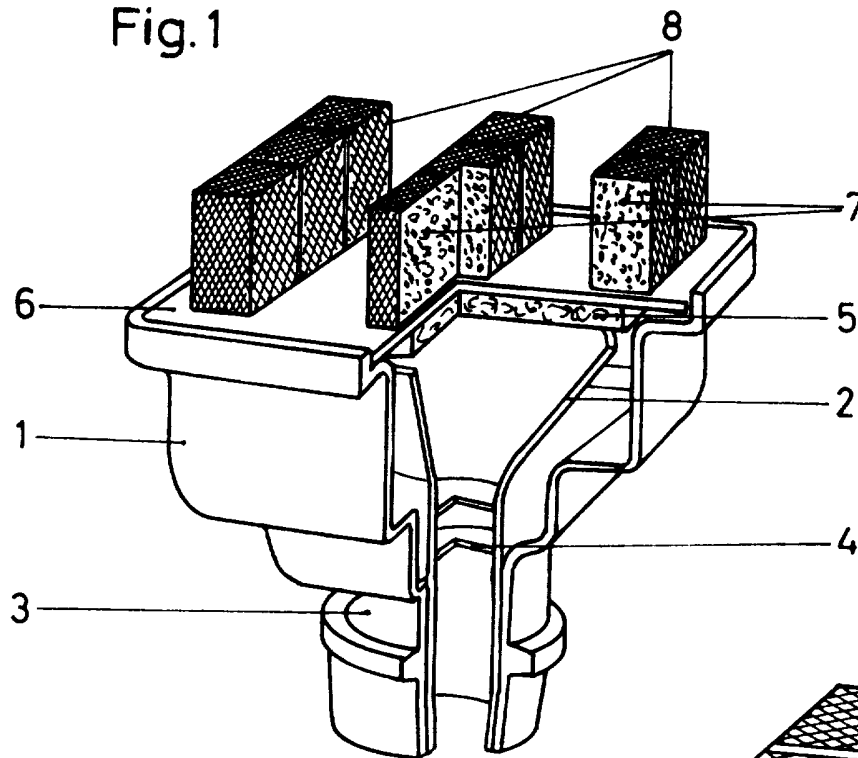


Fig. 2

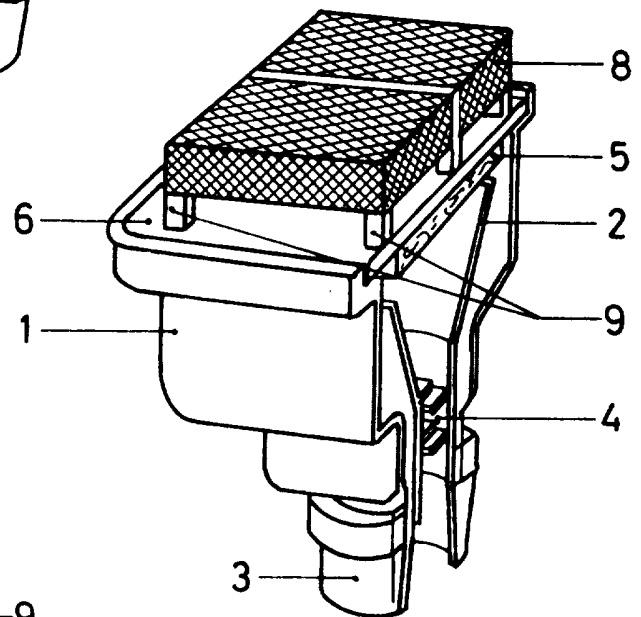


Fig. 3

