

(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
19. Oktober 2017 (19.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/178471 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/058648

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2017 (11.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 206 106.2
12. April 2016 (12.04.2016) DE

(71) Anmelder: **HYDROGENIOUS TECHNOLOGIES GMBH** [DE/DE]; Weidenweg 13, 91058 Erlangen (DE).

(72) Erfinder: **MELCHER, Berthold**; Richterstrasse 56, 91052 Erlangen (DE). **KUSCHE, Matthias**; Waldrandstrasse 23, 90571 Schwaig (DE).

(74) Anwalt: **RAU, SCHNECK & HÜBNER PATENTANWÄLTE RECHTSANWÄLTE PARTGMBB**; Königstrasse 2, 90402 Nürnberg (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, 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.

(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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STORAGE DEVICE FOR STORING HYDROGEN-CARRIER MEDIUM, SYSTEM COMPRISING SUCH A STORAGE DEVICE AND METHOD FOR STORING HYDROGEN-CARRIER MEDIUM

(54) Bezeichnung : SPEICHERVORRICHTUNG FÜR WASSERSTOFFTRÄGERMEDIUM, ANLAGE UMFASSEND EINE DERARTIGE SPEICHERVORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM SPEICHERN VON WASSERSTOFFTRÄGERMEDIUM

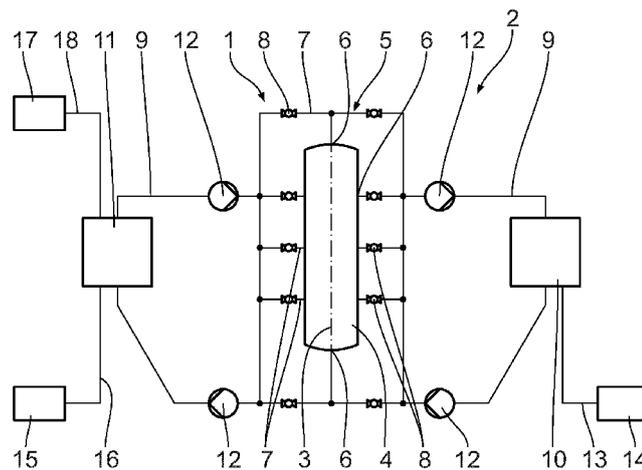


Fig. 2

(57) Abstract: A storage device for storing hydrogen-carrier medium comprises a storage vessel (4) which has a longitudinal axis (3) and is intended for storing the hydrogen-carrier medium in a layered manner in dependence on the degree of hydrogenation (h) thereof, and also comprises a filling/removal unit (5) which is connected to the storage vessel (4) and is intended for filling and/or removing hydrogen-carrier medium. The degree of hydrogenation of the hydrogen-carrier medium stored in the storage vessel can be determined by means of a condition-monitoring unit (25). A regulating unit allows for regulated filling and/or removal of hydrogen-carrier medium, in particular in dependence on the degree of hydrogenation (h) thereof.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/178471 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Eine Speichervorrichtung für Wasserstoffträgermedium umfasst einen eine Längsachse (3) aufweisenden Speicherbehälter (4) zum geschichteten Speichern des Wasserstoffträgermediums in Abhängigkeit von dessen Hydriergrad (h) sowie eine an den Speicherbehälter (4) angeschlossene Befüll-/Entnahme-Einheit (5) zum Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium. Mittels einer Zustandsüberwachungseinheit (25) kann der Hydriergrad des im Speicherbehälter bevorrateten Wasserstoffträgermediums bestimmt werden. Mittels einer Regelungseinheit ist ein geregeltes Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium, insbesondere in Abhängigkeit von dessen Hydriergrad (h), möglich.

Speichervorrichtung für Wasserstoffträgermedium, Anlage umfassend eine derartige Speichervorrichtung und Verfahren zum Speichern von Wasserstoffträgermedium

Die vorliegende Patentanmeldung nimmt die Priorität der deutschen Patentanmeldung DE 10 2016 206 106.2 in Anspruch, deren Inhalt durch Bezugnahme hierin aufgenommen wird.

Die Erfindung betrifft eine Speichervorrichtung für Wasserstoffträgermedium, eine Anlage mit einer derartigen Speichervorrichtung sowie ein Verfahren zum Speichern von Wasserstoffträgermedium.

Aus der DE 10 2013 223 589 A1 ist eine Anlage zur Speicherung von Wasserstoff mittels eines Wasserstoffträgermediums in Form eines Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) bekannt. Mittels eines reversibel ausführbaren Kreislaufprozesses kann das Wasserstoffträgermedium mit Wasserstoffgas beladen oder entladen werden. Das Wasserstoffträgermedium ist vorteilhaft handhabbar. Für die Speicherung des beladenen Wasserstoffträgermediums und des entladenen Wasserstoffträgermediums sind separate Speicherbehälter vorgesehen.

Speicherbehälter sind zudem bekannt aus DE 10 2013 202 779 A1, DE 10 2008 063 278 B4, DE 10 2006 034 508 A1, CA 2 524 846 A1, CN 204 986 395 U, EP 1 878 714 A1, US 2007/0031325 A1, US 7,052,671 B2.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Speicherung von Wasserstoffträgermedium zu vereinfachen.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 13 und 14 gelöst. Der Kern der Erfindung besteht darin, dass eine Speichervorrichtung die Speicherung von beladenem und entladene Wasserstoffträgermedium in einem einzigen Speicherbehälter ermöglicht. Das beladene Wasserstoffträgermedium weist einen ersten Hydriergrad h_1 und das entladene Wasserstoffträgermedium einen zweiten Hydriergrad h_2 auf, wobei gilt $h_1 \neq h_2$, insbesondere $h_1 > h_2$. Insbesondere werden das beladene Wasserstoffträgermedium und das entladene Wasserstoffträgermedium in dem einzigen Speicherbehälter angeordnet, ohne dass eine mechanische Trennung der

Teilvolumina erfolgt. Insbesondere sind mechanische Trennelemente in dem einzigen Speicherbehälter entbehrlich.

5 Insbesondere ist mindestens eine Befüll-/Entnahme-Einheit für jedes Teilvolumen vorgesehen, sodass jedes Teilvolumen separat und insbesondere unabhängig voneinander sowohl befüllt als auch entnommen werden kann.

Der Speicherbehälter kann stationär, insbesondere in einer ortsfesten Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoffträgermedium, eingesetzt werden. Zusätzlich oder alternativ
10 kann der Speicherbehälter mobil auf einem Transportfahrzeug, insbesondere einem Tanklastwagen, einem Zugwaggon und/oder auf einem Schiff angeordnet oder integriert sein. In dem Speicherbehälter ist die Anordnung von Wasserstoffträgermedium unterschiedlichen Hydriergrads und/oder unterschiedlicher Temperatur möglich. Das bedeutet, dass in einem Belade-Reaktor beladenes Wasserstoffträgermedium und in einem Endlade-Reaktor entladenes Wasserstoffträgermedium gemeinsam, insbesondere gleichzeitig, in dem Speicherbehälter gespeichert werden
15 können. Entsprechend kann in dem Speicherbehälter Wasserstoffmedium gespeichert sein, das in dem Belade-Reaktor noch beladen oder in dem Entlade-Reaktor noch entladen werden soll. In dem Speicherbehälter kann sich auch eine Gasphase befinden, insbesondere aus dem zumindest teilweise beladenen Wasserstoffträgermedium ausgegastes Wasserstoffgas. Der Speicherbehälter wird aufgrund der Enthalpie der zu- und abgeführten Medien auch eine Wärmemenge enthalten.
20 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass eine vorteilhafte Speicherung dadurch ermöglicht ist, dass das Wasserstoffträgermedium in Abhängigkeit vom Hydriergrad unterschiedliche Dichten aufweist. Wasserstoffträgermedium unterschiedlicher Hydriergrade wird sich in dem Speicherbehälter dichteabhängig geschichtet ablagern. Der Speicherbehälter ist insbesondere ein Schichtenspeicher. Als Wasserstoffträgermedium dient insbesondere LOHC, das flüssig ist und insbesondere eine vorteilhafte Handhabung als Speichermedium ermöglicht. Der Speicherbehälter kann
25 auch für andere Speichermedien genutzt werden. Wesentlich ist, dass die Dichte des Wasserstoffträgermediums vom Hydriergrad abhängig ist. Die Gasphase wird in dem Speicherbehälter aufgrund des Dichteunterschieds oberhalb der Speichermedien angeordnet sein. Die Gasphase kann beispielsweise ein Inertgas, insbesondere Stickstoff oder Helium, aufweisen. Zusätzlich
30 oder alternativ kann die Gasphase auch Wasserstoffgas umfassen. Grundsätzlich kann nahezu jedes Gas in der Gasphase in dem Speicherbehälter angeordnet sein. Sofern Wasserstoffgas als

Gasphase in dem Speicherbehälter vorgesehen ist, kann der Speicherbehälter als Wasserstoffgas-Speicher und/oder als Gaspufferbehälter verwendet werden. Ein derartiger Pufferbehälter ist in einer Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoffträgermedium, insbesondere auf Basis von LOHC, vorteilhaft, um Wasserstoffgas auf einem definierten Druckniveau beispielsweise für eine Brennstoffzelle oder einen Wasserstoffgasbrenner für die Dehydrierung bereitzustellen. Der Pufferbehälter kann aber auch einen Wasserstoffgasstrom beispielsweise aus der Elektrolyse aufnehmen, wobei der Wasserstoffgasstrom Druckschwankungen unterliegen kann. Der Pufferbehälter ermöglicht also den Ausgleich von Druckschwankungen. Die Aufnahme von Wasserstoffgas in dem Pufferbehälter ermöglicht auch eine Energiespeicherung.

10

Ein temperierter Speicherbehälter, also ein Speicherbehälter mit externer Heizung, ermöglicht ein Vorwärmung des LOHC, insbesondere um die Viskosität zu erniedrigen und damit Druckverluste zu reduzieren und die Handhabbarkeit des LOHC zu verbessern, insbesondere dessen Pumpbarkeit zu vereinfachen. Die Handhabung von LOHC in der Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoff ist verbessert.

15

Der Speicherbehälter weist insbesondere eine Längsachse auf, die insbesondere im Wesentlichen vertikal und insbesondere vertikal, orientiert ist. Die Längsachse des Speicherbehälters kann gegenüber der Vertikalen auch geneigt sein. Beispielsweise ist ein Neigungswinkel gegenüber der Vertikalen von höchstens 60° , insbesondere höchstens 45° und insbesondere genau 45° denkbar. Vorteilhafterweise ist die Querschnittsfläche des Speicherbehälters in einer Ebene senkrecht zur Längsachse konstant. Insbesondere weist der Speicherbehälter eine im Wesentlichen zylindrische Form auf. Es ist auch möglich, dass die Querschnittsfläche des Speicherbehälters entlang der Längsachse veränderlich ist. Beispielsweise ist ein im Wesentlichen kugelförmiger Behälter denkbar, der in einem mittleren Bereich entlang der Längsachse eine maximale Querschnittsfläche aufweist. Die Pole der Kugelform können abgeflacht sein. In diesem mittleren Bereich wird Wasserstoffträgermedium mit etwa mittlerem Hydriergrad von beispielsweise 40 % bis 60 % vorliegen. In den oberen und unteren Bereichen, die eine vergleichsweise kleinere Querschnittsfläche aufweisen, ist Wasserstoffträgermedium mit hohem bzw. niedrigem Hydriergrad gespeichert. Ein kugelförmiger Speicherbehälter bietet einen realitätsnahen Speicherbedarf. Hohe Hydriergrade werden mit vergleichsweise geringer Hydriergeschwindigkeit bzw. niedriger Hydrierleistung hergestellt. Niedrige Hydriergrade werden mit vergleichsweise erhöhter De-

20

25

30

hydriergeschwindigkeit bzw. hoher Dehydrierleistung hergestellt. Das dafür erforderliche Speichervolumen ist deshalb vergleichsweise klein. Im Gegensatz dazu ist teilweise beladenes und/oder teilweise entladenes Wasserstoffträgermedium in großen Volumina vorhanden, die in dem zentralen Bereich des kugelförmigen Speicherbehälters vorteilhaft gespeichert werden können. Alternativ ist es auch denkbar, dass der Speicherbehälter eine kegelförmige oder kegelmuldenförmige Form aufweist, wobei beispielsweise das zur Verfügung gestellte Volumen kleinerer Hydriergrade unten und das größerer Hydriergrade wie beispielsweise größer als 80 %, oben angeordnet sein könnte. In Abhängigkeit eines Volumenbedarfs kann der Kegel mit der Spitze nach oben oder nach unten angeordnet sein. Der Kegelbehälter kann mit seiner Längsachse bezüglich der Vertikalen veränderlich geneigt angeordnet werden, um die Größe der Horizontalfläche zu verändern. Der Hydriergrad des Wasserstoffträgermediums beträgt 100 %, wenn das Wasserstoffträgermedium vollständig beladen ist. Der Hydriergrad beträgt 0 %, wenn das Wasserstoffträgermedium vollständig entladen ist. Dadurch, dass das Wasserstoffträgermedium unabhängig vom tatsächlichen Hydriergrad, der insbesondere einen beliebigen Wert zwischen 0 % und 100 % einnehmen kann, der Speichervorrichtung zugeführt werden und dort in Abhängigkeit vom Hydriergrad unkompliziert gespeichert werden kann, ist mit der Speichervorrichtung das Speichern des Wasserstoffträgermediums wesentlich vereinfacht. Die Entnahme von Wasserstoffträgermedium aus der Speichervorrichtung ist flexibel möglich. Wasserstoffträgermedium mit unterschiedlichen Hydriergraden und/oder mit unterschiedlichem Temperaturniveau sowie Wasserstoffgas können in der Speichervorrichtung zwischengespeichert und für eine beabsichtigte Reaktion, also entweder ein Beladen, also Hydrieren, oder ein Entladen, also Dehydrieren, bereitgestellt werden. Insbesondere ist es dadurch möglich, Wasserstoffträgermedium an beispielsweise veränderliche, fluktuierende Bedingungen der Energiespeicherung und der Energiebereitstellung aus erneuerbaren Energiequellen flexibel anzupassen, insbesondere die Bereitstellung von Energie mittels des zwischengespeicherten Wasserstoffträgermediums zu einem späteren Zeitpunkt. Beispielsweise kann ein hohes Energieaufkommen dadurch effektiv gespeichert werden, dass eine teilweise Hydrierung bei hoher Leistung aber niedrigen Umsätzen erfolgt. Bei geringem Energieaufkommen könnte eine im Wesentlichen vollständige Hydrierung bei niedriger Leistung erfolgen. Entsprechend könnte bei geringem Energiebedarf eine im Wesentlichen vollständige Entladung bei reduzierter Leistung erfolgen. Bei hohem Energiebedarf könnte eine teilweise Entladung bei hoher Leistung erfolgen. Es ist also insbesondere nicht erforderlich, das Wasserstoffträgermaterial jeweils vollständig zu beladen oder vollständig zu entladen, um eine

Speicherung des Wasserstoffträgermediums zu ermöglichen. Dadurch ist die Speichervorrichtung insbesondere für Energie aus regenerativen Energieträgern geeignet. Dadurch, dass ein einziger Speicherbehälter zur Speicherung von beladendem und entladendem Wasserstoffträgermedium ausreichend ist, sind Investitionskosten, Platzbedarf, logistischer und insbesondere regelungstechnischer Aufwand für die Speicherung von Wasserstoffträgermedium reduziert. Zum Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium ist an dem Speicherbehälter eine Befüll-/Entnahme-Einheit vorgesehen. Insbesondere ist die Speichervorrichtung dazu geeignet, Produkte aus der Hydrierung und aus der Dehydrierung zu speichern, also insbesondere teilweise hydriertes und/oder teilweise dehydriertes Wasserstoffträgermedium. Erfindungsgemäß wurde zudem erkannt, dass die Dichte des Wasserstoffträgermediums temperaturabhängig ist. Die Dichte des Wasserstoffträgermediums nimmt mit zunehmender Temperatur ab, insbesondere innerhalb eines Temperaturbereichs von 0 °C bis 200 °C.

Dadurch ist es möglich, dass das Wasserstoffträgermedium in dem Schichtenspeicher in Abhängigkeit der Temperatur in verschiedenen Temperatur-Schichten gespeichert werden kann. Der Speicherbehälter kann insbesondere als Wärmespeicher genutzt werden. Insbesondere in einer Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoff kann Abwärme aus exothermen Reaktionen wie beispielsweise der Elektrolyse von Wasserstoff in einem Elektrolyseur und/oder der Hydrierung des Wasserstoffträgermediums in einem Hydrier-Reaktor aufgenommen und in der Speichervorrichtung gespeichert werden. Die Wärme kann zum Vorwärmen von Medien und/oder zur Bereitstellung von Reaktionswärme für endotherme Reaktionen bereitgestellt werden wie beispielsweise der Dehydrierung von zumindest teilweise beladenem Wasserstoffträgermedium in einem Dehydrier-Reaktor oder der Verstromung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle. Zusätzlich oder alternativ kann die Abwärme, die in der Speichervorrichtung gespeichert ist, für eine Gebäudeheizung und/oder die Warmwasserbereitung genutzt werden. Die Effektivität der Speichervorrichtung als Wärmespeicher ist verbessert, wenn eine thermische Isolierung an dem Speicherbehälter vorgesehen ist. Dies kann insbesondere durch eine an einer Außenseite des Speicherbehälters angeordnete Isolierschicht aus einem thermisch isolierenden Material erfolgen.

Besonders vorteilhaft kann die Speichervorrichtung bei einem Wechsel zwischen dem Betrieb einer Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoffträgermedium in verschiedenen

Betriebspunkten genutzt werden. Bei dem Übergang zwischen zwei Betriebspunkten wird die Anlage instationär betrieben. Es entsteht Wasserstoffträgermedium mit schwankendem Hydriergrad, das vorteilhaft in der Speichervorrichtung aufgenommen und gespeichert werden kann. Bei Anlagen gemäß dem Stand der Technik, die mit konventionellen Speichervorrichtungen ausgerüstet sind, wird die Aufnahme von Speichermedium mit variierendem Hydriergrad vermieden. Das während der instationären Betriebsweise erzeugte Wasserstoffträgermedium muss bei aus dem Stand der Technik bekannten Anlagen deshalb separat gespeichert und/oder entsorgt werden. Die erfindungsgemäße Speichervorrichtung ermöglicht also insbesondere die Aufnahme von Wasserstoffträgermedium mit undefiniertem Hydriergrad und/oder Mischungen von Wasserstoffträgermedien verschiedener Hydriergrade. Das Wasserstoffträgermedium kann je nach Hydriergrad in der zugehörigen Schicht eingelagert und zu einem späteren Zeitpunkt zusätzlich hydriert oder dehydriert werden.

Der Speicherdruck, mit dem das Wasserstoffträgermedium in dem Speicherbehälter gespeichert wird, ist insbesondere Umgebungsdruck, also 1 bar. Das flüssige Wasserstoffträgermedium wird insbesondere bei Umgebungsbedingungen in dem Speicherbehälter gespeichert. Ein erhöhter Speicherdruck, der insbesondere zur Speicherung von Wasserstoffgas erforderlich ist, ist entbehrlich. Ein erhöhter Speicherdruck zwischen 1 bar und 16 bar innerhalb des Speicherbehälters kann vorteilhaft sein, wenn zusätzlich zu dem flüssigen Wasserstoffträgermedium unterschiedlichen Hydriergrads in dem Speicherbehälter auch gasförmiger Wasserstoff gelagert werden soll.

Mindestens ein Befüll-/Entnahme-Element gemäß Anspruch 2 ermöglicht einen unmittelbaren Zugang zum Speicherbehälter über die Befüll-/Entnahme-Einheit. Im einfachsten Fall ist das Befüll-/Entnahme-Element als Öffnung ausgeführt, über die das Wasserstoffträgermedium in den Speicherbehälter zugeführt oder daraus abgeführt werden kann. Die Öffnung kann insbesondere unmittelbar im Speicherbehälter selbst ausgeführt sein. Das Befüll-/Entnahme-Element kann auch eine Düse sein.

Eine Steigleitung gemäß Anspruch 3 ermöglicht eine zusätzliche Vereinfachung der Entnahme und der Zuführung von Wasserstoffträgermedium. An der Steigleitung kann ein Befüll-/Entnahme-Element unmittelbar angeordnet sein. Insbesondere können mehrere Befüll-

/Entnahme-Elemente an der Steigleitung angeordnet sein. Die Steigleitung ist beispielsweise als Rohrstützen oder als Tauchrohr ausgeführt.

5 Eine veränderliche Anordnung der Steigleitung relativ zum Speicherbehälter gemäß Anspruch 4 ermöglicht eine gezielte Verlagerung und insbesondere Anordnung des Befüll-/Entnahme-Elements innerhalb des Speicherbehälters. Dadurch ist insbesondere eine gezielte Zuführung von Wasserstoffträgermedium in oder eine gezielte Entnahme aus verschiedenen Schichten aus dem Speicherbehälter möglich.

10 Eine Befüll-/Entnahme-Einheit gemäß Anspruch 5 gewährleistet eine unkomplizierte, insbesondere flexible und/oder kontinuierliche, Entnahme und Zuführung von Wasserstoffträgermedium.

15 Ein Regelventil gemäß Anspruch 6 ermöglicht eine geregelte, insbesondere mengenmäßig gesteuerte, Entnahme und Befüllung mit Wasserstoffträgermedium. Durch den Einsatz des Regelventils wird eine kontinuierliche Befüllung und Entleerung des Speicherbehälters ermöglicht. Ein an eine jeweilige Umgebungsbedingung angepasstes Regelkonzept ist realisierbar.

20 Ein Wärmeübertrager gemäß Anspruch 7 ermöglicht die effektive Abfuhr von Restwärme des Wasserstoffträgermediums. Der Wärmeübertrager kann auch dazu dienen, dem Wasserstoffträgermedium Wärme zuzuführen. Das Wasserstoffträgermedium kann beispielsweise in Folge eines vorherigen Belade- oder Entlade-Prozesses aufgewärmt sein. Das im Speicherbehälter gespeicherte Wasserstoffträgermedium wird effektiv abgekühlt. Mit Abnahme der Temperatur in dem Speicherbehälter wird die Brownsche Molekularbewegung reduziert. Unerwünschte Vermengungen des Wasserstoffträgermediums und insbesondere unerwünschte Strömungen in dem Speicherbehälter werden dadurch reduziert und insbesondere verhindert. Die aus dem Speicherbehälter abgeführte Wärme kann effizient beispielsweise als Vorheizung für die Reaktoren zum Beladen und/oder Entladen genutzt werden. Die Wärme aus dem Speicherbehälter kann auch zur Gebäudeheizung oder für eine Klimaeinrichtung zur Kühlung eines Gebäudes genutzt werden. Der Wärmeübertrager kann alternativ auch zum Erwärmen des Wasserstoffträgermediums, also 30 zum Zuführen von Wärme auf das Wasserstoffträgermedium dienen. Beispielsweise ist es vorteilhaft, das Wasserstoffträgermedium für eine bessere Pumpbarkeit vorzuwärmen, insbesondere

auf eine Temperatur oberhalb des Stockpunktes des Wasserstoffträgermediums. Der Stockpunkt für LOHC liegt etwa bei 5 °C.

- 5 Eine Regelungseinheit gemäß Anspruch 8 ermöglicht das geregelte Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium. Für das geregelte Befüllen und/oder Entnehmen dient vorteilhafterweise eine Pumpe, die insbesondere über die Regelungseinheit angesteuert werden kann. Anstelle der Pumpe kann das gezielte Befüllen und/oder Entnehmen des Wasserstoffträgermediums durch die Regelung eines Membrandrucks und/oder unter Berücksichtigung der geodätischen Höhe erreicht werden. Die Regelungseinheit bildet die Grundlage für eine ganz-
- 10 heitliche Prozessregelung. Die Regelungseinheit ist wesentlicher Bestandteil einer Prozessleittechnik, um insbesondere den Hydriergrad und/oder die Temperatur des Wasserstoffträgermediums in dem Speicherbehälter online, also kontinuierlich, an die Leistung eines Hydrierreaktors und/oder eines Dehydrierreaktors geregelt anzupassen.
- 15 Eine Füllstandsüberwachungseinheit gemäß Anspruch 9, die insbesondere mindestens einen Füllstandssensor aufweist, gewährleistet einen störungsfreien, insbesondere unterbrechungsfreien, geregelten, kontinuierlichen Ablauf zum Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium.
- 20 Eine Zustandsüberwachungseinheit gemäß Anspruch 10, die insbesondere mindestens einen Zustandssensor aufweist, ermöglicht eine Ermittlung und/oder Überwachung des Hydriergrads und/oder der Temperatur des in dem Speicherbehälter eingelagerten Wasserstoffträgermediums. Dadurch kann insbesondere ein im Speicherbehälter gespeicherter Energiebetrag ermittelt werden. Dadurch ist es insbesondere möglich, in Abhängigkeit eines prognostizierten Energiebedarfs beispielsweise diesen anzuzeigen oder eine Befüllung des Speicherbehälters mit beladenem
- 25 Wasserstoffträgermedium unmittelbar zu veranlassen. Es ist insbesondere möglich, bereits vor dem Befüllen mittels eines separaten Zustandsüberwachungssensors der Zustandsüberwachungseinheit den Hydriergrad des zur Befüllung vorgesehenen Wasserstoffträgermediums zu ermitteln. Dadurch ist eine gezielte Zufuhr vom Wasserstoffträgermedium in den Speicherbehälter
- 30 möglich. Der mindestens eine Zustandssensor ist ein Messsensor, der geeignet ist, eine mit dem Hydriergrad und/oder zumindest teilweise auch mit der Temperatur korrelierende physikalische und/oder chemische Eigenschaft, also einen Zustand, zu erfassen. Die Zustandsüberwachungs-

einheit kann beispielsweise eine Dichteüberwachungseinheit mit mindestens einem Dichtesensor sein. Die Zustandsüberwachungseinheit kann zusätzlich oder alternativ eine Brechungsindexüberwachungseinheit sein mit mindestens einem Brechungsindexsensor, um den Hydriergrad des Wasserstoffträgermediums zu messen. Der Brechungsindex des Wasserstoffträgermediums ist abhängig vom Hydriergrad. Aus dem Hydriergrad kann die Dichte berechnet werden. Der Hydriergrad kann auch mittels Kernspinresonanzspektroskopie, auch NMR-Spektroskopie, erfolgen. In diesem Fall wäre die Zustandsüberwachungseinheit als Kernspinresonanzüberwachungseinheit mit mindestens einem Kernspinresonanzsensor ausgeführt. Die Kernspinresonanz ist abhängig vom Hydriergrad. Bei der Kernspinresonanzspektroskopie kann eine Wasserstoffträgermedium-Probe offline in einem NMR-Spektroskopeter, insbesondere außerhalb des Speicherbehälters, analysiert werden. Als Zustandsüberwachungseinheit kann auch eine Viskositätsüberwachungseinheit mit mindestens einem Viskosimeter zur Viskositätsbestimmung dienen. Die Viskosität des Wasserstoffträgermediums ist abhängig vom Hydriergrad. Insbesondere sind mehrere Zustandssensoren vorgesehen, um in Abhängigkeit des Füllstands Messungen durchzuführen. Mittels der Zustandsüberwachungseinheit kann ein Gesamtenergieinhalt des Speicherbehälters ermittelt werden. Insbesondere ist es möglich, den jeweiligen Energieinhalt einer Schicht mit einem definierten Hydriergrad des Wasserstoffträgermediums zu ermitteln.

Trennelemente gemäß Anspruch 11 ermöglichen eine Einteilung des Speicherbehälters in voneinander getrennte Speicherbereiche, um insbesondere Wasserstoffträgermedium unterschiedlichen Hydriergrads, insbesondere unterschiedlicher Hydriergradbereiche, zu unterteilen. Es ist möglich, Speicherbereiche mit unterschiedlichen Temperaturniveaus, aber ähnlichem, insbesondere identischem Hydriergrad einzustellen. Weiter ist es möglich, Speicherbereiche mit verschiedenen Hydriergraden und unterschiedlichen Temperaturniveaus zu realisieren. Es ist also denkbar, in einem ersten Speicherbereich Wasserstoffträgermedium mit einem Hydriergrad zwischen 70 % und 100 % anzuordnen. Ein weiterer Speicherbereich könnte Wasserstoffträgermedium mit einem Hydriergrad zwischen 30 % und 70 % aufweisen. Zusätzlich könnte ein dritter Speicherbereich vorgesehen sein, in dem Wasserstoffträgermedium mit einem Hydriergrad von 0 % bis 30 % vorgesehen ist. Bei einer derartigen Aufteilung der Speicherbereiche kann Wasserstoffträgermedium in Abhängigkeit seines Hydriergrads eindeutig zugeordnet und in einem dafür vorgesehenen Speicherbereich gespeichert werden. Dadurch ist eine Kategorisierung des Wasserstoffträgermediums in Abhängigkeit des Hydriergrades möglich. Es ist auch denkbar, eine

bezüglich der Hydriergrade überlappende Auswahl der Speicherbereiche festzulegen, indem beispielsweise in einem ersten Speicherbereich Wasserstoffträgermedium mit einem Hydriergrad zwischen 40 % und 100 % vorgesehen ist, wobei in einem zweiten davon getrennten Speicherbereich Wasserstoffträgermedium mit einem Hydriergrad von 0 % bis 60 % vorgesehen ist. Wasserstoffträgermedium mit einem Hydriergrad zwischen 40 % und 60 % könnte also bei dieser Ausführungsform sowohl im ersten Speicherbereich als auch im zweiten Speicherbereich gespeichert werden. Dadurch wird eine Redundanz von Wasserstoffträgermedium bestimmter Hydriergrade ermöglicht. Insbesondere ist jedem Speicherbereich mindestens ein Befüll-/Entnahme-Element zugeordnet.

10

Ein Beruhigungselement gemäß Anspruch 12 reduziert die Gefahr einer unerwünschten Durchmischung des Wasserstoffträgermediums unterschiedlicher Schichten, also unterschiedlicher Hydriergrade und/oder unterschiedlichen Temperaturen. Insbesondere ist das Beruhigungselement als Leitblech und/oder als durchlässiger Beruhigungskörper in Form eines perforierten Rohrs ausgeführt.

15

Eine Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoff weist neben der Speichervorrichtung einen damit verbundenen Hydrierreaktor und/oder einen Dehydrierreaktor auf. Eine derartige Anlage kann als Kreislaufsystem verwendet werden. In dem Hydrierreaktor kann Wasserstoffträgermedium mit Wasserstoff beladen und in der Speichervorrichtung zur Energiespeicherung eingelagert werden. Zur Energiefreisetzung kann beladenes Wasserstoffträgermedium aus der Speichervorrichtung entnommen und in dem Dehydrierreaktor entladen werden, so dass der freigesetzte Wasserstoff zur Energieerzeugung, beispielsweise in einer Brennstoffzelle, genutzt werden kann. Es ist auch denkbar, einen kombinierten Reaktor vorzusehen, bei dem in einem einzigen Reaktorbehälter sowohl eine Hydrierreaktion als auch eine Dehydrierreaktion in Abhängigkeit eines verwendeten Katalysators und/oder in Abhängigkeit von Druck und Temperatur möglich ist.

25

Zusätzlich oder alternativ kann die Anlage auch eine mit der Speichervorrichtung verbundene Pumpe, einen mit der Speichervorrichtung verbundenen Kompressor, eine an die Speichervorrichtung angeschlossene Kreislaufleitung zur Ermöglichung einer Kreislaufströmung für das Wasserstoffträgermedium und/oder für ein Wärmetauschermedium, einen mit der Speichervor-

30

richtung verbundenen Elektrolyseur, eine mit der Speichervorrichtung verbundene Brennstoffzelle, eine mit der Speichervorrichtung verbundene Aufreinigungseinheit, einen mit der Speichervorrichtung verbundenen Brenner, eine mit der Speichervorrichtung verbundene externe Wärmequelle, eine mit der Speichervorrichtung verbundene externe Wärmesenke aufweisen.

5

Die Anlage kann auch externe periphere Komponenten wie zusätzliche Lagerbehälter und/oder Pufferbehälter aufweisen. Es können auch zusätzliche Anlagenkomponenten vorgehoben sein wie Pumpen, Kompressoren, Wärmeübertrager, Apparate zur Aufreinigung und/oder Sensoren, wobei diese Anlagenkomponenten insbesondere in der Peripherie des Hydrierreaktors, des Dehydrierreaktors und/oder der Speichervorrichtung angeordnet sind. Insbesondere umfasst die Anlage sämtliche Komponenten, die für die Durchführung des LOHC-Prozesses erforderlich sind, sowie insbesondere Behälter und/oder Tanks für Gase und/oder Flüssigkeiten.

10

Insbesondere ist die Speichervorrichtung in die Anlage zur Durchführung des LOHC-Gesamtprozesses integriert. Der LOHC-Gesamtprozess umfasst das Bereitstellen von Wasserstoff mittels Elektrolyse, wobei der für die Elektrolyse erforderliche elektrische Strom insbesondere mittels regenerativer Methoden erzeugt worden ist. Der LOHC-Gesamtprozess umfasst das Hydrieren des Wasserstoffträgermediums mit dem Wasserstoff aus der Elektrolyse, das Speichern des Hydrierten Wasserstoffträgermediums, das Dehydrieren des Wasserstoffträgermediums in einem Dehydrierreaktor und das Verstromen des Wasserstoffs aus dem Dehydrierreaktor in einer Brennstoffzelle oder einem anderen Wasserstoff-Verbraucher. Die Speichervorrichtung kann zusätzlich mit anderen Wasserstoffquellen und/oder Wasserstoffsinken kombiniert sein wie beispielsweise Wasserstoff aus Raffinerien und/oder Abfallwasserstoff aus der Chlorherstellung. Die Speichervorrichtung kann auch mit anderen Wärmequellen und/oder Wärmesenken verbunden sein.

15

20

25

Ein Verfahren zum Speichern von Wasserstoffträgermedium sieht vor, dass in der bereitgestellten Speichervorrichtung Wasserstoffträgermedium in Abhängigkeit von dessen Hydriergrad, insbesondere schichtweise, gespeichert wird. Die Vorteile des Verfahrens entsprechen im Wesentlichen den Vorteilen der Speichervorrichtung, worauf hiermit verwiesen wird. In der Speichervorrichtung kann Wasserstoffträgermedium, das aus einem Hydrierreaktor und/oder aus einem Dehydrierreaktor stammt, unmittelbar und insbesondere auch in einem nur teilweise hy-

30

drierten und/oder dehydrierten Zustand gespeichert werden. Ein Auslagern des Wasserstoffträgermediums kann entsprechend erfolgen, d. h. eine vollständige Beladung und/oder Entladung des Wasserstoffträgermediums ist für die Entnahme aus der Speichervorrichtung nicht erforderlich.

5

Eine wesentliche Erkenntnis besteht darin, dass das Wasserstoffträgermedium Dichteunterschiede und/oder Dichtegradienten in Abhängigkeit des Hydriergrads und/oder in Abhängigkeit der Temperatur aufweist. Typischerweise ist die Abhängigkeit der Dichte vom Hydriergrad deutlicher ausgeprägt als die Abhängigkeit von der Temperatur. Die Speichervorrichtung kann ausschließlich hydriergradabhängig oder ausschließlich temperaturabhängig oder kombiniert, also hydriergrad- und temperaturabhängig ausgeführt sein. Bei einer Betriebsweise ausschließlich in Abhängigkeit des Hydriergrades ist es vorteilhaft, den Speicherbehälter isotherm auf einem niedrigen Temperaturniveau zu halten, insbesondere in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C und insbesondere von 20 °C bis 60 °C. Die angegebenen Temperaturen hängen auch mit dem Temperaturniveau der Wärmequelle zusammen, insbesondere falls die Speichervorrichtung als Wärmespeicher dient. Dazu ist eine thermische Isolierung des Speicherbehälters von Vorteil.

Bei dem Verfahren ist es also möglich, einen ersten Anteil von Wasserstoffträgermedium mit einem ersten Hydriergrad h_1 und einen zweiten Anteil von Wasserstoffträgermedium mit einem zweiten Hydriergrad h_2 in ein und demselben Speicherbehälter einzulagern und zu einem späteren Zeitpunkt wieder zu entnehmen. Insbesondere gilt $h_1 \neq h_2$, insbesondere $h_1 > h_2$. Die Einlagerung des Wasserstoffträgermediums mit unterschiedlichen Hydriergraden h_1 , h_2 kann gleichzeitig, zu unterschiedlichen Zeitpunkten oder zeitlich überlappend erfolgen. Insbesondere ist die Befüllung des Speicherbehälters mit den unterschiedlichen Speichermengen des Wasserstoffträgermediums unabhängig voneinander möglich. In dem Speicherbehälter bildet sich eine erste Schicht umfassend die erste Menge des Wasserstoffträgermediums mit dem ersten Hydriergrad h_1 und eine zweite Schicht des Wasserstoffträgermediums mit dem zweiten Hydriergrad h_2 , wobei die beiden Teilmengen an Schichtgrenzen voneinander getrennt in dem Speicherbehälter angeordnet sind.

30

Bei einer Betriebsweise der Speichervorrichtung in Abhängigkeit der Temperatur sind eine thermische Isolierung und eine isotherme Betriebsweise vorteilhaft.

Ein Verfahren gemäß Anspruch 15 vereinfacht das Speichern in der Speichervorrichtung, wobei das Befüllen und/oder das Entnehmen des Wasserstoffträgermediums insbesondere gezielt erfolgt.

5

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen, zusätzliche Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Es zeigen:

- 10 Fig. 1 ein Diagramm zur Darstellung der Dichte eines Wasserstoffträgermediums in Abhängigkeit vom Hydriergrad,
- Fig. 2 eine schematische Ansicht einer Anlage mit einer erfindungsgemäßen Speichervorrichtung,
- 15 Fig. 3 eine schematische Detailansicht der Speichervorrichtung gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel,
- Fig. 4 eine vergrößerte Detailansicht einer Befüll-/Entnahme-Einheit des Speicherbehälters in Fig. 3,
- 20 Fig. 5 eine Fig. 4 entsprechende Darstellung einer Speichervorrichtung gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel,
- 25 Fig. 6 eine Fig. 3 entsprechende Darstellung einer Speichervorrichtung gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel,
- Fig. 7 eine Fig. 2 entsprechende Darstellung einer Anlage mit einem kombinierten Reaktor zum Hydrieren und Dehydrieren von Wasserstoffträgermedium,
- 30 Fig. 8 eine Fig. 3 entsprechende Darstellung einer Speichervorrichtung gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel.

Eine für eine schichtweise Speicherung von Wasserstoffträgermedium in einer Speichervorrichtung 1 gemäß Fig. 2 zugrundeliegende Erkenntnis ist in Fig. 1 dargestellt. In dem Diagramm ist die Dichte ρ für Wasserstoffträgermedium in Form von LOHC in Abhängigkeit des Hydriergrads h bei einer Temperatur T von 25 °C angegeben. LOHC ist beispielsweise Di-Benzyl-Toluol oder Perhydro-Di-Benzyl-Toluol. Für einen Hydriergrad h von 0 % ist die Dichte ρ des Wasserstoffträgermediums maximal und beträgt etwa 1,04 g/cm³. Für den maximalen Hydriergrad h von 100 % ist die Dichte ρ des Wasserstoffträgermediums minimal und beträgt etwa 0,91 g/cm³. Zwischen diesen Minimal-/Maximal-Werten ergibt sich ein etwa linearer Zusammenhang. Die Dichte ρ des Wasserstoffträgermediums ist direkt proportional. Grundsätzlich gilt, je kleiner der Hydriergrad h , desto größer ist die Dichte ρ des Wasserstoffträgermediums. Die Abhängigkeit der Dichte ρ vom Hydriergrad gilt auch für andere LOHC-Materialien, insbesondere auch für andere Wasserstoffträgermedien.

Aufgrund dieser Erkenntnis wurde gefunden, dass Wasserstoffträgermedium unterschiedlichen Hydriergrads h und/oder unterschiedlicher Temperatur T in ein und derselben Speichervorrichtung 1 angeordnet sein kann, wobei sich aufgrund der unterschiedlichen Dichte Wasserstoffträgermedium in Abhängigkeit von dem jeweiligen Hydriergrad h und/oder der jeweiligen Temperatur geschichtet anordnen wird. Wasserstoffträgermedium mit niedrigem Hydriergrad h weist eine vergleichsweise höhere Dichte ρ auf und somit ein höheres spezifisches Gewicht. Wasserstoffträgermedium mit reduziertem Hydriergrad h ist vergleichsweise schwer und wird sich unterhalb der Schicht von Wasserstoffträgermedium mit höherem Hydriergrad h anordnen. Die schichtweise Anordnung des Wasserstoffträgermediums in Abhängigkeit von dessen Hydriergrad h bewirkt also, dass Wasserstoffträgermedium mit hohem Hydriergrad h oberhalb einer Schicht von Wasserstoffträgermedium mit reduziertem Hydriergrad h angeordnet sein wird. In einem im Wesentlichen vertikal aufgestellten Speicherbehälter wird sich schweres Wasserstoffträgermedium mit reduziertem Hydriergrad h unten und leichtes Wasserstoffträgermedium mit erhöhtem Hydriergrad h oben im Speicherbehälter anordnen. Schließlich wird sich ein Dichtegradient in Abhängigkeit von Hydriergrad und Temperatur ausbilden.

Nachfolgend wird eine Anlage 2 zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoff näher erläutert. Die Anlage 2 weist die Speichervorrichtung 1 auf. Die Speichervorrichtung 1 weist einen

eine Längsachse 3 aufweisenden Speicherbehälter 4 auf. Der Speicherbehälter 4 ist im Wesentlichen zylindrisch ausgeführt, wobei auch andere, insbesondere Querschnittsformen, denkbar sind. Die Längsachse 3 des Speicherbehälters 4 ist vertikal orientiert. Entlang der Längsachse 3 bilden sich innerhalb des Speicherbehälters 4 scheibenförmige Schichten des Wasserstoffträgermediums aus, wobei die verschiedenen Schichten des Wasserstoffträgermediums einen jeweils unterschiedlichen Hydriergrad h aufweisen. Die Schichtenbildung ist unmittelbar nach dem Einfüllen von Wasserstoffträgermedium in den Speicherbehälter 4 sichtbar.

Insbesondere bilden sich Schichtgrenzen zwischen den Schichten unterschiedlichen Hydriergrads h und/oder unterschiedlicher Temperatur T . Benachbarte Schichten in dem Speicherbehälter 4 können gleiche Phasen wie beispielsweise flüssig/flüssig oder unterschiedliche Phasen wie beispielsweise flüssig/gasförmig aufweisen. Als Phase wird der überwiegend vorherrschende Aggregatzustand des Wasserstoffträgermediums in der jeweiligen Schicht verstanden. Bei längerer Speicherdauer des Wasserstoffträgermediums können sich die Schichtgrenzen zurückbilden und sich ein Hydriergrad-Gradient entlang der Längsachse 3 einstellen. Je dünner die jeweilige Schicht ist, desto einheitlicher, also homogener entlang der Schichtdicke, ist der zugehörige Hydriergrad h und/oder die zugehörige Temperatur und/oder andere physiko-chemische Größen. Die Ausbildung des Gradienten ist von der Zeit t abhängig und kann beispielsweise durch Reduzierung der Temperatur T verlangsamt werden. Durch mechanische Strömungsbeeinflussung, insbesondere mittels Leitblechen, kann einer unbeabsichtigten Durchmischung von Wasserstoffträgermedium unterschiedlichen Hydriergrads effektiv vorgebeugt werden. Zudem ist die Tendenz zur Vermischung umso weniger ausgeprägt, je homogener eine jeweilige Schicht ausgeführt ist und je größer der Abstand des jeweiligen Hydriergrads in den Schichten ist. Beispielsweise wurde gefunden, dass eine erste Schicht mit einem ersten Hydriergrad h_1 mit 30 % und eine zweite Schicht mit einem zweiten Hydriergrad h_2 von 70 % in einer geschichteten Anordnung sich im Wesentlichen zeitlich stabil verhalten. Eine selbsttägige Vermischung dieser beiden Schichten findet im Wesentlichen nicht statt.

Wesentlich aber ist, dass die Dichte des Wasserstoffträgermediums vom Hydriergrad h und/oder von der Temperatur T abhängt. Eine schichtweise Speicherung im Sinne der Erfindung ist also auch dann gegeben, wenn keine diskreten, durch Schichtgrenzen getrennte Schichten vorliegen, sondern ein kontinuierlicher Schichtverlauf mit einem Hydriergrad-Gradient gegeben ist. Dabei

ist es denkbar, dass der Speicherbehälter 4 mit Wasserstoffträgermedium im Wesentlichen vollständig gefüllt ist. Es ist aber auch ein Betrieb mit nur zum Teil gefülltem Speicherbehälter 4 möglich.

5 Die Speichervorrichtung 1 umfasst ferner eine Befüll-/Entnahme-Einheit 5. Die Befüll-/Entnahme-Einheit 5 weist mehrere Befüll-/Entnahme-Elemente 6 auf, die gemäß dem gezeigten Ausführungsbeispiel als Befüll-/Entnahme-Öffnungen in der äußeren Zylindermantelwand des Speicherbehälters 4, der Bodenwand und der Deckelwand ausgeführt sind. Die Befüll-/Entnahme-Elemente 6 in Form der Befüll-/Entnahme-Öffnungen sind entlang der Längsachse 3 be-
10 abstandet zueinander angeordnet. Dadurch ist es möglich, Wasserstoffträgermedium unterschiedlichen Hydriergrads aus dem Speicherbehälter 4 zu entnehmen und/oder an geeigneter Stelle in den Speicherbehälter 4 einzufüllen. An den Befüll-/Entnahme-Öffnungen ist jeweils eine Verbindungsleitung 7 angeschlossen, die mittels eines daran angeschlossenen Regelventils 8 jeweils geregelt geöffnet bzw. verschlossen werden kann. Die jeweiligen Verbindungsleitungen 7 wer-
15 den in einer Sammelleitung 9 jeweils zusammengefasst und an einen Dehydrier-Reaktor 10 bzw. einen Hydrierreaktor 11 angeschlossen. Der Dehydrier-Reaktor 10 wird auch als Entladeeinheit bezeichnet. Der Hydrierreaktor 11 wird auch als Beladeeinheit bezeichnet. Über Förderpumpen 12 wird Wasserstoffträgermedium entlang der Sammelleitungen 9 gefördert. In den Reaktoren 10, 11 dehydriertes bzw. hydriertes Wasserstoffträgermedium wird über die Sammelleitung 9 der
20 Speichervorrichtung 1 und insbesondere dem Speicherbehälter 4 rückgeführt. Dazu dient die Befüll-/Entnahme-Einheit 5.

Das in dem Dehydrier-Reaktor 10 freigesetzte Wasserstoffgas wird über eine Abgabelitung 13 zur weiteren Verwertung in einer Verwertungseinheit 14, insbesondere einer Brennstoffzelle,
25 abgeführt. Als Verwertungseinheit 14 kann beispielsweise auch ein Gasmotor und/oder eine Turbine dienen. Das freigesetzte Wasserstoffgas kann auch für chemische Prozesse oder als Energiequelle für sonstige Antriebe verwendet werden. Das für die Hydrierung von Wasserstoffträgermaterial erforderliche Wasserstoffgas wird in einer Wasserstoffbereitstellungseinheit 15, insbesondere einen Elektrolyseur, erzeugt und über eine Zuführleitung 16 dem Hydrierreaktor 11
30 zugeführt.

- Die Speichervorrichtung 1 mit dem Speicherbehälter 4 kann vorteilhaft in eine Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoffträgermedium eingesetzt werden. Der Speicherbehälter 4 ermöglicht die flexible Nutzung verschiedener Stoffströme, insbesondere des Wasserstoffträgermediums mit unterschiedlichem Hydriergrad h und/oder Wasserstoff sowie verschiedener Wärmeströme. Besonders vorteilhaft ist die Kopplung exothermer Reaktionen wie beispielsweise die Elektrolyse und/oder die Hydrierung mit endothermen Reaktionen wie beispielsweise der Verstromung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle und/oder die Dehydrierung. Vorteilhaft ist auch eine Zwischenspeicherung von Wasserstoffgas in dem Speicherbehälter 4.
- 5 Die Speichervorrichtung eignet sich insbesondere für den Einsatz in realen Anlagen, die durch regenerative Energie, insbesondere Sonnenenergie und/oder Windenergie, gespeist werden, die nur fluktuierend zur Verfügung steht. Aufgrund der fluktuierenden Prozessbedingungen ergeben sich zwangsläufig unterschiedliche Hydriergrade des Wasserstoffträgermediums. Zudem ist eine kontinuierliche Betriebsweise, also ein Betrieb der Anlage bei Teillast oder auch bei Minimal-
- 10 last, unumgänglich, da Energie innerhalb eines vergleichsweise kurzen Zeitraums aufgenommen, also in Wasserstoffgas gewandelt und an das Wasserstoffträgermedium gebunden, oder abgegeben, also vom Wasserstoffträgermedium freigesetzt und verstromt, werden muss. Die Betriebsweise ist insbesondere auch während eines Wechsels zwischen zwei Prozesspunkten von kontinuierlich betriebenen Anlagen zur Hydrierung und Dehydrierung von Wasserstoffträgermedium
- 15 erforderlich.
- Zusätzlich oder alternativ ist es möglich, die Dehydrierung im Dehydrier-Reaktor durch eine Änderung des Hydriergrads h des zugeführten, zu dehydrierenden Wasserstoffträgermediums, gezielt zu beeinflussen. Dadurch kann die Leistung des Dehydrier-Reaktors 10 an die jeweiligen
- 20 Anforderungen angepasst werden. Dies kann mit der Speichervorrichtung vorteilhaft dadurch erreicht werden, dass Wasserstoffträgermedium gezielt aus dem Speicherbehälter entnommen und dem Dehydrier-Reaktor 10 zugeführt wird. Insbesondere ist eine Veränderung der Prozessparameter in dem Dehydrier-Reaktor 10 nicht erforderlich, um die gewünschte Leistungsanpassung zu erreichen. Eine derartige Leistungsanpassung ist gemäß dem Stand der Technik nur
- 25 durch eine vergleichsweise aufwändige Änderung von Prozesstemperatur, Prozessdruck und/oder zugeführtem Massenstrom möglich. Die Beeinflussung der Dehydrierreaktion ist unkompliziert möglich.
- 30

Besonders vorteilhaft ist die Anordnung einer Kreislaufströmung mit der Speichervorrichtung und dem Dehydrier-Reaktor. Zusätzlich oder alternativ zu dem Dehydrier-Reaktor 10 kann die Kreislaufströmung mit der Speichervorrichtung auch mit dem Hydrier-Reaktor 11 erfolgen.

5 Dadurch ist es vereinfacht möglich, den jeweiligen Reaktor 10, 11 mit LOHC aus dem Speicherbehälter 4 mehrfach zu durchströmen. Dadurch kann der Massestrom durch den jeweiligen Reaktor 10, 11 gesteigert werden. Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen kann die Baugröße der Reaktoren 10, 11 reduziert werden, wobei gleiche Umsätze, also gleiche Hydrier- und Dehydriergrade erzielbar sind. Durch die Reduktion der Baugröße der Reaktoren reduziert sich der
10 fertigungstechnische Aufwand und der Materialaufwand. Der Kostenaufwand ist reduziert.

Eine Kreislaufströmung kann auch in dem Speicherbehälter 4 selbst integriert sein. Dadurch ist insbesondere eine Wärmeintegration innerhalb des Speicherbehälters 4 möglich, um beispielsweise Abwärme aus einer exothermen Hydrierreaktion innerhalb des Speicherbehälters zu nutzen. Der Speicherbehälter 4 kann als Wärmespeicher und/oder Wärmeübertrager konzipiert und
15 genutzt werden. Beispielsweise ist es möglich, Wärme von dem Hydrier-Reaktor 11 an den Speicherbehälter abzuführen, um den Hydrier-Reaktor 11 zu kühlen.

Ein Kühlkreislauf, bei dem insbesondere LOHC, insbesondere ein Wärmeträgeröl, das mit der Handelsbezeichnung „Marlotherm SH“ bekannt ist, verwendet wird, kann in den Speicherbehälter integriert werden. LOHC und/oder das Wärmeträgermedium kann in dem Speicherbehälter im Kreis gefördert werden. LOHC in dem Speicherbehälter dient als Wasserstoffträgermedium und zusätzlich als Wärmeträgermedium zum Erwärmen und/oder Kühlen der Reaktoren. Insbesondere ist nur noch ein einziger LOHC-Kreislauf erforderlich. Ein Sekundärkreislauf für Wärmeträgermedium ist entbehrlich. Dadurch kann eine derartige Anlage kleinerbauend ausgeführt
25 sein. Es ergeben sich Kostenvorteile und ein reduzierter Aufwand bei der Betriebsweise derartiger Anlagen.

Es ist möglich, einen separaten, insbesondere externen Heiz- und/oder Kühlkreislauf in den Speicherbehälter zu integrieren, um gezielt Prozesswärme zu- oder abzuführen. Ein externer Heiz- und/oder Kühlkreislauf kann eine elektrische Heizung, einen Gasbrenner, der insbesondere
30

mit Erdgas oder Wasserstoffgas betrieben wird, eine Gebäudeheizung, eine Warmwasserbereitung und/oder eine Klimatisierung umfassen.

Dies gilt entsprechend für die Beeinflussung der Hydrierreaktion im Hydrierreaktor 11.

5

Die Anlage 2 weist insbesondere eine zentrale Regelungseinheit 17 auf, die insbesondere mit der Speichervorrichtung 1, mit der Befüll-/Entnahme-Einheit 5, den Regelventilen 8, den Förderpumpen 12 und/oder den Reaktoren 10, 11 in Signalverbindung steht. Die Signalverbindung kann kabelgebunden oder kabellos erfolgen. Exemplarisch ist eine kabelgebundene Signalverbindung 18 in Fig. 2 von der Regelungseinheit 17 zu dem Hydrierreaktor 11 dargestellt. In analoger Weise existieren die weiteren Signalverbindungen.

Nachfolgend wird der Betrieb der Anlage 2 näher erläutert. In dem Speicherbehälter 4 der Speichervorrichtung 1 ist Wasserstoffträgermedium in mehreren Schichten unterschiedlichen Hydriergrads h gespeichert. Bei Energieüberschuss, also insbesondere in wind- und/oder sonnenreichen Zeiten, und/oder wenn elektrische Energie zu günstigen Konditionen am Energiemarkt verfügbar ist, wird elektrische Energie in die Wasserstoffbereitstellungseinheit 15 eingespeist, um Wasser zu spalten.

20 Wasserstoffgas wird über die Zuführleitung 16 dem Hydrierreaktor 11 zugeführt. Für die Hydrierung erforderliches Wasserstoffträgermedium wird über die Sammelleitung 9 von der Förderpumpe 12 aus dem Speicherbehälter 4 in den Hydrierreaktor 11 gepumpt. Dabei wird über gezielte Ansteuerung eines der Regelventile 8 an der jeweils zugehörigen Befüll-/Entnahme-
25 Öffnung des Speicherbehälters 4 Wasserstoffträgermedium mit dem gewünschten Hydriergrad h entnommen. Für die Hydrierung im Hydrierreaktor 11 wird vorzugsweise Wasserstoffträgermedium mit vergleichsweise geringem Hydriergrad h , insbesondere $h \leq 50 \%$, insbesondere $h \leq 40 \%$, insbesondere $h \leq 30 \%$, insbesondere $h \leq 20 \%$ entnommen.

Anschließend findet in dem Hydrierreaktor 11 die Hydrierung des Wasserstoffträgermediums mit einem ersten, vergleichsweise reduziertem Hydriergrad h_1 statt. Nach der Hydrierung wird das hydrierte, also beladene, Wasserstoffträgermedium über die Sammelleitung 9 in den Speicherbehälter 4 zurückgeführt. Nach der Hydrierung weist das Wasserstoffträgermaterial einen

zweiten Hydriergrad h_2 auf, der größer ist als der erste Hydriergrad h_1 vor der Hydrierung. Das zumindest teilweise hydrierte Wasserstoffträgermedium wird in dem Speicherbehälter 4 in einer Schicht gespeichert, die gegenüber der Schicht, aus dem das für die Hydrierung vorgesehene, unhydrierte Wasserstoffträgermedium entnommen worden ist, oberhalb angeordnet ist.

5

Entsprechend umgekehrt erfolgt die Dehydrierung, also die Freisetzung von Wasserstoffgas aus zumindest teilweise hydriertem, Wasserstoffträgermedium.

10 Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf die Fig. 3 und 4 ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Konstruktiv identische Teile erhalten dieselben Bezugszeichen wie bei dem ersten Ausführungsbeispiel, auf dessen Beschreibung hiermit verwiesen wird. Konstruktiv unterschiedliche, jedoch funktionell gleichartige Teile erhalten dieselben Bezugszeichen mit einem nachgestellten a.

15 Bei der Speichervorrichtung 1a weisen die beiden Befüll-/Entnahme-Einheiten 5a jeweils eine Steigleitung 19 zum Befüllen bzw. Entnehmen von Wasserstoffträgermedium aus dem Speicherbehälter 4 auf. Die Steigleitung 19 zum Befüllen des Speicherbehälters 4 ist an der Bodenwand abgedichtet in den Speicherbehälter 4 geführt. Die Steigleitung 19 erstreckt sich innerhalb des Speicherbehälters 4 im Wesentlichen parallel zur Längsachse 3. Die Steigleitung 19 erstreckt
20 sich vom Bodenelement über einen Großteil der Höhe des Speicherbehälters 4. Die Länge der Steigleitung 19 beträgt mindestens 50 % der Höhe des Speicherbehälters 4 entlang der Längsachse 3, insbesondere mindestens 60 %, insbesondere mindestens 70 %, insbesondere mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 %, insbesondere mindestens 95 %. Die Steigleitung 19 ist von der Deckelwand des Speicherbehälters 4 beabstandet angeordnet.
25 net. Es ist denkbar, die Steigleitung 19 an der Deckelwand des Speicherbehälters 4 zu befestigen.

Die Steigleitung 19 zum Entnehmen des Wasserstoffträgermediums aus dem Speicherbehälter 4 ist entsprechend entgegengesetzt abgedichtet durch die Deckelwand des Speicherbehälters 4 herausgeführt. Die beiden Steigleitungen 19 sind im Wesentlichen identisch ausgeführt und unterscheiden sich lediglich bezüglich ihrer Anordnung im Speicherbehälter 4. Die Steigleitungen 19
30 sind jeweils höhenverstellbar am Speicherbehälter 4 angeordnet. Die Höhenverstellung ist durch den Doppelpfeil 29 in Fig. 3 symbolisiert.

Grundsätzlich ist es denkbar, beide Steigleitungen 19 entweder zum Befüllen oder zum Entnehmen oder zum Befüllen und Entnehmen von Wasserstoffträgermedium zu nutzen. Es ist auch denkbar, nur eine Steigleitung 19 vorzusehen, die zum Befüllen und Entnehmen von Wasserstoffträgermedium genutzt wird. Eine zweite Steigleitung ist dann entbehrlich.

Die Steigleitungen 19 sind jeweils exzentrisch zur Längsachse 3 innerhalb des Speicherbehälters 4 angeordnet. Bezogen auf die Längsachse 3 sind die Steigleitungen 19 diametral gegenüberliegend zueinander angeordnet. Die Steigleitungen 19 sind insbesondere punktsymmetrisch bezüglich eines Zentrums des Speicherbehälters 4 angeordnet. Das Zentrum ist auf der Längsachse 3 mittig zwischen Deckelement und Bodenelement angeordnet. Die Steigleitungen 19 können auch unsymmetrisch bezüglich der Längsachse 3 angeordnet sein.

Es können auch mehr als zwei Steigleitungen vorgesehen sein, die insbesondere auf einer Kreisbahn und/oder einer polygonförmigen Linie um die Längsachse 3 herum angeordnet sind. Insbesondere sind die Steigleitungen entlang dieser Umfanglinie gleich beabstandet zueinander angeordnet.

Zusätzlich oder alternativ zu den unterschiedlichen Steigleitungen 19 können auch mehrere Steigleitungen zum Entnehmen bzw. Befüllen des Speicherbehälters vorgesehen sein, wobei die Steigleitungen jeweils unterschiedlich weit in den Speicherbehälter 4 hineinragen, so dass die Befüll-/Entnahme-Öffnungen an verschiedenen Höhenpositionen entlang der Längsachse 3 innerhalb des Speicherbehälters 4 angeordnet sind.

Insbesondere die Entnahme von Wasserstoffträgermedium aus dem Speicherbehälter 4 ist über eine verschiebbare Steigleitung 19 vorteilhaft.

Zwischen den Steigleitungen 19 und insbesondere in einem zentralen Bereich, der sich insbesondere zylindrisch um die Längsachse 3 des Speicherbehälters 4 erstreckt, ist ein Beruhigungsbereich vorgesehen. In dem Beruhigungsbereich ist gemäß dem gezeigten Ausführungsbeispiel ein erstes Beruhigungselement in Form eines perforierten Rohres 20 als durchlässiger Beruhigungskörper vorgesehen.

Weitere Beruhigungselemente sind in Form von Leitblechen 21 ausgeführt. Die Leitbleche 21 sind unmittelbar an den Steigleitungen 19 angebracht. Die Leitbleche 21 erstrecken sich ausgehend von der Steigleitung 19 im Wesentlichen radial. Die Leitbleche 21 sind insbesondere an der Steigleitung 19 verschweißt. Es ist auch denkbar, die Leitbleche 21 an der Steigleitung zu verpressen, anzuschrauben und/oder aufzustecken. Die Befüll-/Entnahme-Elemente 6 in Form der Befüll-/Entnahme-Öffnungen sind insbesondere entlang der Längsachse 3 mittig zwischen zwei Leitblechen 21 angeordnet. Zur Verbesserung der Strömungsbedingungen beim Austreten des Wasserstoffträgermediums aus der Steigleitung 19 bzw. beim Einsaugen von Wasserstoffträgermedium in die Steigleitung 19 sind die Leitbleche 21 im Bereich der Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 trichterförmig ausgeführt. Die Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 sind verschließbar ausgeführt. Dazu können beispielsweise Klappen an den Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 vorgesehen sein. Die Verschließbarkeit der Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 ermöglicht eine gezielte Aktivierung bzw. Nutzung der relevanten Öffnungen. Insbesondere kann dadurch ausgeschlossen werden, dass bei einem nicht vollständig befüllten Speicherbehälter 4 über die sich oberhalb des Füllpegels angeordneten Öffnungen 6 Gas eingesaugt wird. Es ist gewährleistet, dass nur die innerhalb des Wasserstoffträgermediums angeordneten Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 zur Entnahme von Wasserstoffträgermedium aus dem Speicherbehälter 4 genutzt wird. Die Ausführung der Steigleitung 19 mit den Befüll-/Entnahme-Elementen 6 in Form der Befüll-/Entnahme-Öffnungen ist schematisch in Fig. 4 dargestellt. Die Leitbleche 21 dienen zur Beruhigung während des Ausströmens von zugeführtem Wasserstoffträgermedium in den Speicherbehälter 4 bzw. während des Einströmens von abzuführendem Wasserstoffträgermedium aus dem Speicherbehälter 4 in die Steigleitung 19.

Entlang der Steigleitung 19 sind jeweils mehrere Befüll-/Entnahme-Öffnungen vorgesehen, die unmittelbar als Durchgangsöffnungen in der rohrförmigen Steigleitung 19 ausgeführt sind. Über die Befüll-/Entnahme-Öffnungen ist das Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium unkompliziert möglich. Die Befüll-/Entnahmen-Öffnungen sind entlang der Steigleitung 19 beabstandet zueinander angeordnet.

Die Steigleitungen 19 sind in einer Richtung parallel zur Längsachse 3 in den Speicherbehälter 4 ein- bzw. aus dem Speicherbehälter 4 ausfahrbar. Dadurch ist es möglich, die Höhenposition der

Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 in dem Speicherbehälter 4 zu verändern, um die Entnahme von Wasserstoffträgermedium eines bestimmten Hydriergrads anzupassen. An den Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 können schaltbare Klappen und/oder Ventile vorgesehen sein, um eine gezielte Entnahme über aktivierbare Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 zu ermöglichen.

5

Eine Strömung des Wasserstoffträgermediums ist durch die Strömungspfeile angedeutet. Zugeführtes Wasserstoffträgermedium wird über das Befüll-/Entnahme-Element 6 in den Speicherbehälter 4 ausströmen, also an dem Ort in dem Speicherbehälter 4 entweichen, an dem im Wesentlichen Wasserstoffträgermedium ähnlicher Dichte bereits gespeichert ist. Das Ausströmen des Wasserstoffträgermediums aus der Steigleitung 19 erfolgt dabei im Wesentlichen selbsttätig.

10

Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf die Fig. 5 ein drittes Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Konstruktiv identische Teile erhalten dieselben Bezugszeichen wie bei den beiden ersten Ausführungsbeispielen, auf deren Beschreibung hiermit verwiesen wird. Konstruktiv unterschiedliche, jedoch funktionell gleichartige Teile erhalten dieselben Bezugszeichen mit einem nachgestellten b.

15

Die Speichervorrichtung 1b weist drei Speicherbereiche 22 auf, die entlang der Längsachse 3 des Speicherbehälters 4 übereinander angeordnet sind. Die Speicherbereiche 22 sind im Wesentlichen identisch ausgeführt. Jeweils zwei benachbarte Speicherbereiche 22 sind durch ein im Wesentlichen horizontal orientiertes Trennelement 23 voneinander getrennt.

20

Das Trennelement 23 ist in einer besonders unkomplizierten Ausführung als Platte ausgeführt, die an einer Innenseite des Speicherbehälters 4 fixiert ist. Denn bei dieser Ausführung wäre der Innenraum des Speicherbehälters 4 in zwei Teilinnenräume getrennt. Die Platte ist undurchlässig für das Wasserstoffträgermedium.

25

Alternativ kann das Trennelement für das Wasserstoffträgermedium auch durchlässig ausgeführt sein. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass eine vergleichsweise starre Platte vorgesehen ist, die Durchgangsöffnungen, beispielsweise in Form einer Perforation, aufweist. Dadurch ist ein Übergang des Wasserstoffträgermediums, insbesondere LOHC, von dem einem Teil-

30

Innenraum in den anderen Teil-Innenraum des Speicherbehälters 4 ermöglicht. In diesem Fall ist das Trennelement 23 auch ein Beruhigungselement.

Das Trennelement 23 kann entlang der Längsachse 3 veränderlich anordenbar sein. Dadurch ist es möglich, die Teil-Volumina der Teil-Innenräume gezielt einzustellen. Die Teil-Innenräume entsprechen den Speicherbereichen 22. Insbesondere ist es auch denkbar, mehr als ein Trennelement vorzusehen, um mehrere Speicherbereiche 22 zu schaffen.

Das Trennelement kann auch in Form einer Membran ausgeführt sein, die flexibel ausgeführt sein kann. In Abhängigkeit eines Innendrucks im Speicherbehälter 4 können sich die Volumina der Speicherbereiche wie beispielsweise bei einem Hydraulik-Blasen-Speicher druckabhängig einstellen.

Es ist auch denkbar, eine einzige, alle Speicherbereiche versorgende Steigleitung 19 vorzusehen. Um eine gezielte Entnahme oder ein gezieltes Befüllen von Wasserstoffträgermedium in einem der Speicherbereiche 22 zu ermöglichen, sind insbesondere schaltbare Klappen an den Befüll-/Entnahme-Elementen 6 vorgesehen.

Die voneinander getrennten Speicherbereiche 22 dienen zur Bevorratung des Wasserstoffträgermediums in einem definierten Hydriergrad-Bereich. Gemäß dem gezeigten Ausführungsbeispiel ist in dem unteren Speicherbereich 22 Wasserstoffträgermedium mit vergleichsweise reduziertem Hydriergrad h gespeichert, wobei der Hydriergrad h insbesondere kleiner ist als 30 %. In dem oben angeordneten Speicherbereich 22 ist Wasserstoffträgermedium mit vergleichsweise hohem Hydriergrad h gespeichert, wobei insbesondere gilt: $h > 70 \%$. In dem dazwischen angeordneten Speicherbereich 22 ist Wasserstoffträgermedium mit etwa mittlerem Hydriergrad h , beispielsweise zwischen 30 % und 70 % bevorratet. Die Grenzen der Hydriergradbereiche der einzelnen Speicherbereiche 22 können auch unterschiedlich festgelegt werden. Es ist auch denkbar, dass die Grenzen der Hydriergradbereiche der einzelnen Speicherbereiche 22 sich überschneiden.

Jeder Speicherbereich 22 weist Steigleitungen 19 zum Befüllen und Entnehmen von Wasserstoffträgermedium aus einem der Speicherbereiche 22 auf. Dazu sind die Steigleitungen 19 analog der Befüll-/Entnahme-Einheit 5a ausgeführt.

- 5 Der Speicherbehälter 4 weist zusätzlich einen Wärmeübertrager 24 auf, der zum Zu- und/oder Abführen von Wärme aus dem in dem Speicherbehälter 4 gespeicherten Wasserstoffträgermedium dient. Durch den Wärmeentzug aus dem Speicherbehälter 4 wird die Schichtenbildung wegen der reduzierten Molekularbewegung bei der reduzierten Temperatur gefördert. Die Schichtenbildung ist für die geschichtete Speicherung vorteilhaft. Insbesondere kann Wasserstoffträgermedium, das durch den Wärmeübertrager 24 in dem Speicherbehälter 4 geführt wird, mittels
10 eines weiteren, nicht dargestellten, externen Wärmetauscher abgegeben und beispielsweise zur Gebäudeerwärmung genutzt werden.

Der Wärmeübertrager 24 kann auch in einem ungeteilten Speicherbehälter 4 gemäß dem ersten
15 oder zweiten Ausführungsbeispiel eingesetzt werden.

Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf Fig. 6 ein viertes Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Konstruktiv identische Teile erhalten dieselben Bezugszeichen wie bei den ersten drei Ausführungsbeispielen, auf deren Beschreibung hiermit verwiesen wird. Konstruktiv unterschiedliche, jedoch funktionell gleichartige Teile erhalten dieselben Bezugszeichen mit einem
20 nachgestellten c.

Die Speichervorrichtung 1c weist mehrere Speicherbereiche 22 auf. Jeder Speicherbereich 22 weist separate Befüll-/Entnahme-Elemente 6 in Form von Zulauf- und Ablauföffnungen auf. An
25 den Zulauf-/Ablauföffnungen sind jeweils Regelventile 8 vorgesehen. Es ist denkbar, dass sich in Verlängerung der Zulauf-/Ablauföffnungen innerhalb des Speicherbehälters Steigleitungen 19 anschließen, die aus Darstellungsgründen in Fig. 6 nicht gezeigt sind.

Jedem Speicherbereich 22 ist gemäß dem gezeigten Ausführungsbeispiel eine Dichteüberwachungseinheit 25 zugeordnet. Die Dichteüberwachungseinheit 25 weist einen Dichtesensor auf,
30 der jeweils im Bereich des Bodens, insbesondere im unteren Bereich, des jeweiligen Speicherbereichs 22 angeordnet ist. Die Dichtesensoren der Dichteüberwachungseinheiten 25 sind gemäß

dem gezeigten Ausführungsbeispiel jeweils als Schwinggabeln ausgeführt. Es ist auch denkbar, für jeden Speicherbereich 22 und/oder für den Speicherbehälter 4 mehrere, jeweils entlang der Längsachse 3 beabstandet zueinander angeordnete Dichtesensoren einer Dichteüberwachungseinheit 25 vorzusehen. Die Dichtesensoren der Dichteüberwachungseinheiten 25 sind an einer
5 äußeren Zylindermantelwand des Speicherbehälters 4 integriert.

Für die Dichtemessung sind radiometrische Messprinzipien, Sensoren basierend auf Ultraschall, Biegeschwinger, Vibrationssensoren oder Messungen auf Basis der Auftriebskraft möglich. Grundsätzlich ist es auch denkbar, den gefüllten Speicherbehälter auf einer Wiegeanordnung zu
10 wiegen. Durch das Abwiegen des gefüllten Speicherbehälters kann eine gemittelte Dichte des Wasserstoffträgermaterials ermittelt werden.

Die Bestimmung des Hydriergrads kann auch mit optischen Methoden, insbesondere mittels eines Refraktometers, erfolgen, da die Hydriergradänderung eine Änderung des Brechungsindex
15 des Wassersträgermediums bewirkt.

Der Speicherbehälter 4 weist ferner eine Füllstandsüberwachungseinheit 26 auf mit einem Füllstandssensor 27 beispielsweise in Form einer Radarsonde zur Laufzeitmessung eines Radarsignals, das von dem Füllstandssensor 27 ausgestrahlt wird und der von der Flüssigkeitsoberfläche
20 reflektiertes Signal wieder erfasst. Dazu weist die Füllstandsüberwachungseinheit 26 Messrohre 28 auf, die jeweils mit einem Speicherbereich 22 des Speicherbehälters 4 verbunden sind. Durch die Ausführung der Füllstandsüberwachungseinheit 26 mit einer Radarsonde ist eine kontinuierliche Füllstandsüberwachung möglich.

25 Die Füllstandsüberwachung kann auch mittels einer Schwinggabel erfolgen. Vorteilhafterweise dient eine Schwinggabel sowohl zur Überwachung der Dichte als auch zur Überwachung des Füllstands des Wasserstoffträgermediums in dem Speicherbehälter 4. In diesem Fall ist die Füllstandsüberwachungseinheit 26 in die Dichteüberwachungseinheit 25 integriert.

30 Für die Füllstandsbestimmung kommen physikalische Messverfahren wie beispielsweise Ultraschall, insbesondere in Form einer Laufzeitmessung, geführte Mikrowellen, kapazitive Mess-

prinzipien, hydrostatische Messprinzipien, insbesondere in Form einer Druckmessung bzw. durch Auftrieb, oder beispielsweise durch optische Messverfahren in Betracht.

5 Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf Fig. 7 ein zweites Ausführungsbeispiel einer Anlage beschrieben. Konstruktiv identische Teile erhalten dieselben Bezugszeichen wie bei dem ersten Ausführungsbeispiel, auf dessen Beschreibung hiermit verwiesen wird. Konstruktiv unterschiedliche, jedoch funktionell gleichartige Teile erhalten dieselben Bezugszeichen mit einem nachgestellten d.

10 Die Anlage 2d entspricht im Wesentlichen der Anlage 2 gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel. Einziger Unterschied besteht darin, dass die Förderpumpen 12 entlang der Sammelleitungen 9 zur bidirektionalen Fluidströmung geeignet sein müssen. Zum Beladen und Entladen des Wasserstoffmediums ist ausschließlich ein einziger, kombinierter Reaktor 29 vorgesehen. In dem Reaktor 29 ist sowohl das Beladen als auch das Entladen möglich.

15 Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf Fig. 8 ein fünftes Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Konstruktiv identische Teile erhalten dieselben Bezugszeichen wie bei den vorherigen Ausführungsbeispielen, auf deren Beschreibung hiermit verwiesen wird. Konstruktiv unterschiedliche, jedoch funktionell gleichartige Teile erhalten dieselben Bezugszeichen mit einem
20 nachgestellten e.

Die Speichervorrichtung 1e weist eine höhenverstellbare Steigleitung 19e auf. Entlang der Längsachse 3 sind mehrere Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 vorgesehen.

25 Der Speicherbehälter 4 ist nicht vollständig befüllt. Ein Teil der Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 ist oberhalb des Füllpegels 30 angeordnet. Um zu vermeiden, dass diese freiliegenden Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 unbeabsichtigt bei einer Betätigung der Förderpumpe 12 Medium, beispielsweise Gas, einsaugen, das nicht in den Hydrierreaktor 11 oder Dehydrierreaktor 10 gefördert werden soll, ist ein Verschlusselement 31 innerhalb der Steigleitung 19e angeordnet. Das
30 Verschlusselement 31 weist eine ähnliche Geometrie auf wie die Steigleitung 19e selbst und das Verschlusselement 31 erstreckt sich entlang der Längsachse 3 und ermöglicht gemäß dem gezeigten Ausführungsbeispiel den Verschluss von drei Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6. Jeweils an

einer Oberseite und einer Unterseite ist das Verschlusselement 31 im Inneren der Steigleitung 19 abgedichtet angeordnet. Zur Abdichtung dienen Dichtelemente 32, beispielsweise O-Ringe.

5 Es ist auch denkbar, auf das Verschlusselement 31 in Form des Kolbens zu verzichten und insbesondere lediglich das untere Dichtelement 32 vorzusehen. Wesentlich ist, dass die oberhalb des Füllpegels 30 angeordneten Befüll-/Entnahme-Öffnungen 6 abgedichtet sind. Vorteilhafterweise ist das Verschlusselement 31 und insbesondere das untere Dichtelement 32 entlang der Längsachse 3 separat, also relativ zur Steigleitung 19e, verschiebbar.

Patentansprüche

1. Speichervorrichtung für Wasserstoffträgermedium umfassend
 - a. einen eine Längsachse (3) aufweisenden Speicherbehälter (4) zum geschichteten Speichern des Wasserstoffträgermediums in Abhängigkeit von dessen Hydriergrad (h),
 - b. eine an den Speicherbehälter (4) angeschlossene Befüll-/Entnahme-Einheit (5; 5a; 5b; 5c) zum Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium.
2. Speichervorrichtung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Befüll-/Entnahme-Einheit (5; 5a; 5b; 5c) mindestens ein Befüll-/Entnahme-Element (6) aufweist.
3. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Befüll-/Entnahme-Einheit (5a; 5b; 5c) eine Steigleitung (19) aufweist, an der insbesondere ein Befüll-/Entnahme-Element (6) angeordnet ist.
4. Speichervorrichtung gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Steigleitung (19) mit dem mindestens einen Befüll-/Entnahme-Element (6) innerhalb des Speicherbehälters (4) angeordnet ist, wobei die Steigleitung (19) insbesondere relativ zum Speicherbehälter (4) veränderlich anordenbar ist.
5. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Befüll-/Entnahme-Einheit (5; 5a; 5b; 5c) mehrere Befüll-/Entnahme-Elemente (6) aufweist, die insbesondere beabstandet entlang der Längsachse (3) angeordnet sind.
6. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Befüll-/Entnahme-Einheit (5; 5a; 5b; 5c) mindestens ein Regelventil (8) aufweist, das insbesondere einem Befüll-/Entnahme-Element (6) zugeordnet ist.
7. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Wärmeübertrager (24) zum Übertragen von Wärme von dem oder auf das Wasserstoffträgermedium

8. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Regelungseinheit (17) zum geregelten Befüllen und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium.
- 5 9. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Füllstandsüberwachungseinheit (26), die insbesondere mindestens einen Füllstands-sensor (27) aufweist.
10. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch**
10 eine Zustandsüberwachungseinheit (25), die insbesondere mindestens einen Zustandssensor aufweist, wobei insbesondere mehrere Zustandssensoren vorgesehen sind, die entlang der Längsachse (3) beabstandet zueinander angeordnet sind.
11. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**
15 **dass** der Speicherbehälter (4) mehrere durch Trennelemente (23) voneinander getrennte Speicherbereiche (22) aufweist, wobei insbesondere jedem Speicherbereich (22) mindestens ein Befüll-/Entnahme-Element (6) zugeordnet ist.
12. Speichervorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch**
20 mindestens ein Beruhigungselement zum Beruhigen des Wasserstoffträgermediums in dem Speicherbehälter (4), wobei das Beruhigungselement insbesondere als Leitblech (21) und/oder als durchlässiger Beruhigungskörper (20) ausgeführt ist.
13. Anlage zum Beladen und/oder Entladen von Wasserstoff umfassend
25 a. eine Speichervorrichtung (1; 1a; 1b; 1c) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
b. einen mit der Speichervorrichtung (1; 1a; 1b; 1c) verbundenen Hydrierreaktor (11) und/oder einen mit der Speichervorrichtung (1; 1a; 1b; 1c) verbundenen Dehydrierreaktor (10).
- 30 14. Verfahren zum Speichern von Wasserstoffträgermedium umfassend die Verfahrensschritte
- Bereitstellen einer Speichervorrichtung (1; 1a; 1b; 1c) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12,

- Speichern des Wasserstoffträgermediums in Abhängigkeit von dessen Hydriergrad (h).
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, **gekennzeichnet durch** ein Befüllen des Speicherbehälters (4) mit Wasserstoffträgermedium und/oder Entnehmen von Wasserstoffträgermedium aus dem Speicherbehälter (4) mittels der Befüll-/Entnahme-Einheit (5; 5a; 5b; 5c), wobei das Befüllen und/oder das Entnehmen in bzw. aus gezielt ausgewählten Wasserstoffträgermedi-
5 umschichten erfolgt, wobei insbesondere der Hydriergrad des in dem Speicherbehälter eingelagerten Wasserstoffträgermediums mittels einer Zustandsüberwachungseinheit ermittelt und/oder überwacht wird, und/oder wobei das Wasserstoffträgermedium mittels einer Rege-
10 lungseinheit geregelt befüllt und/oder entnommen wird.

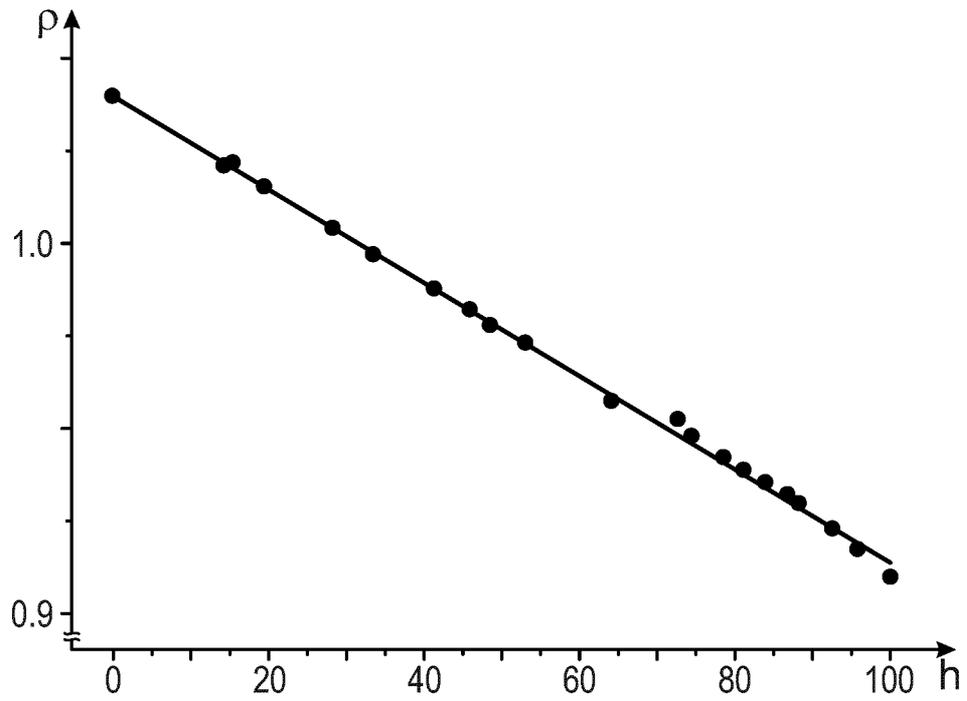


Fig. 1

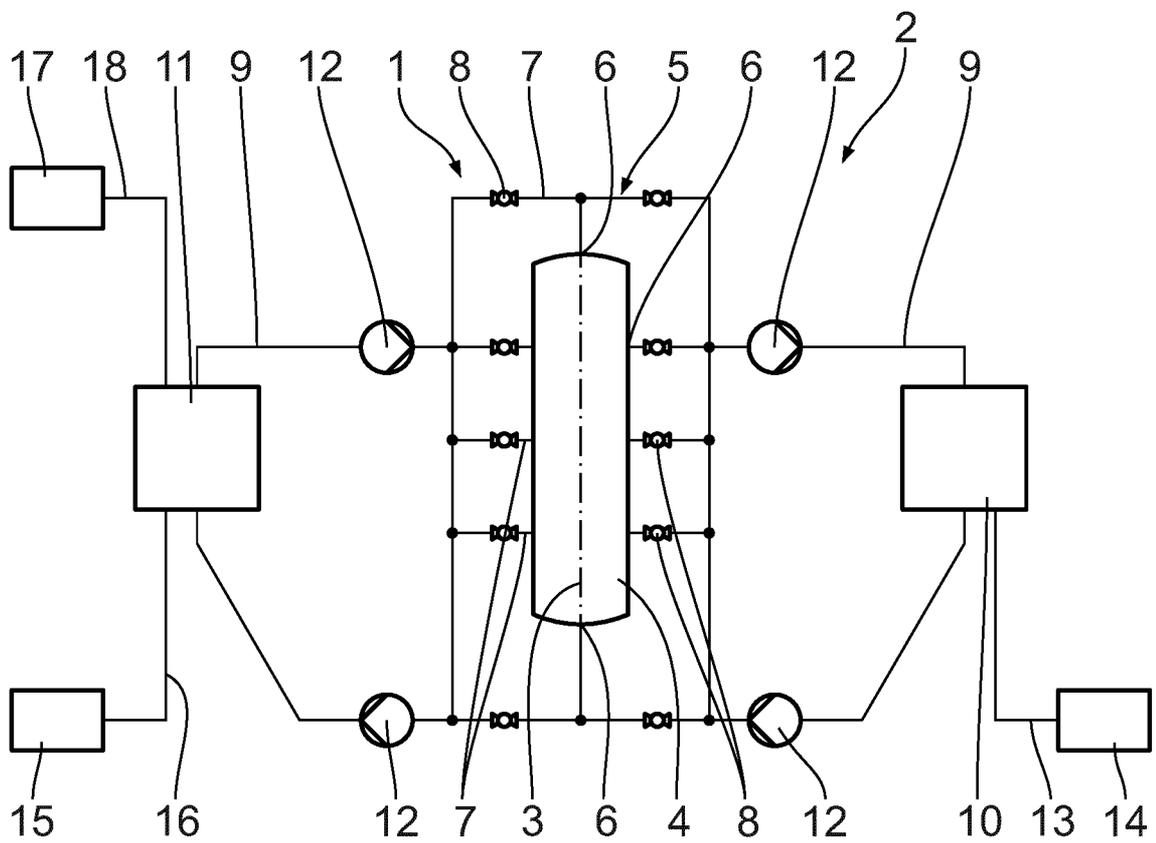


Fig. 2

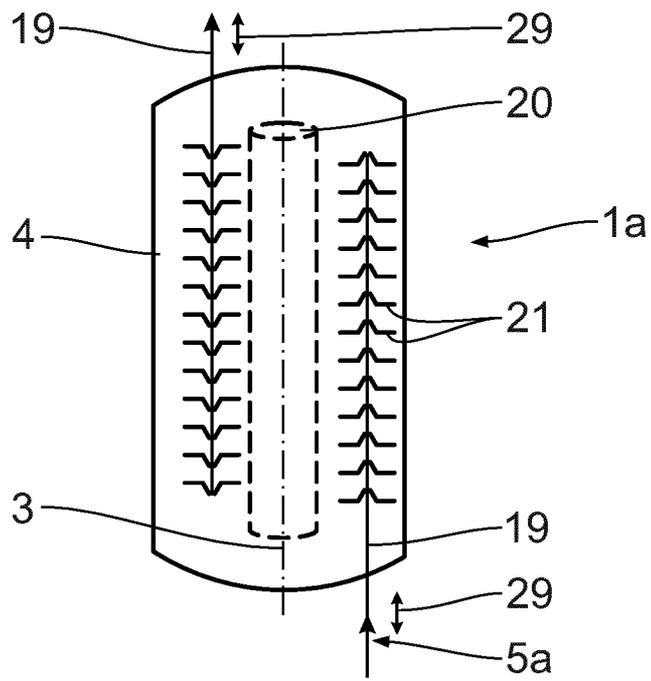


Fig. 3

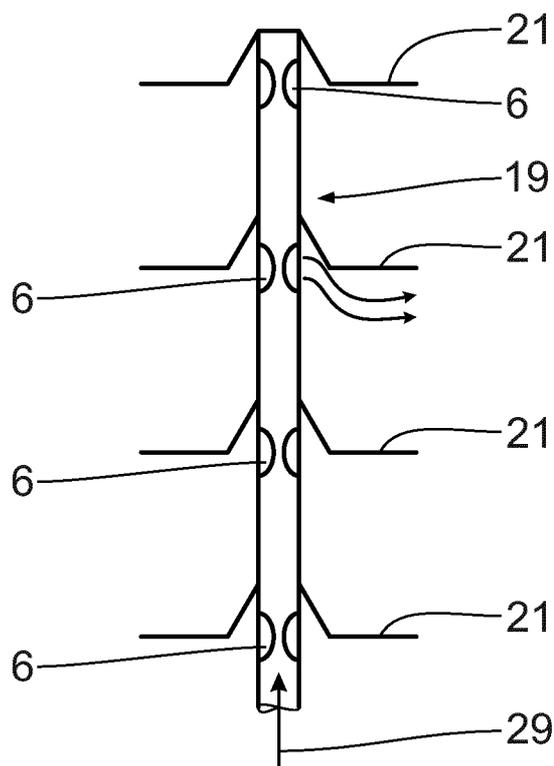


Fig. 4

3/5

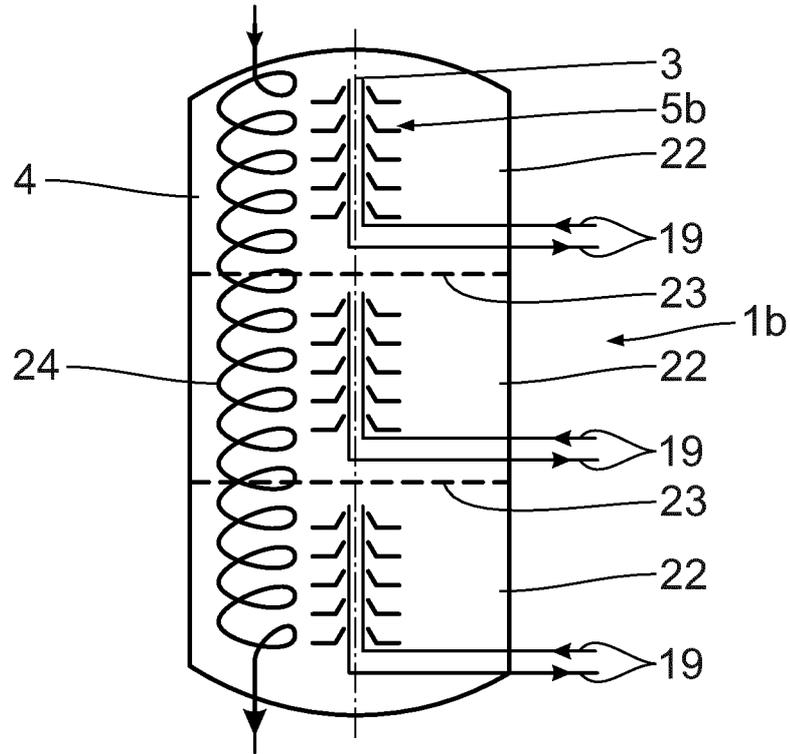


Fig. 5

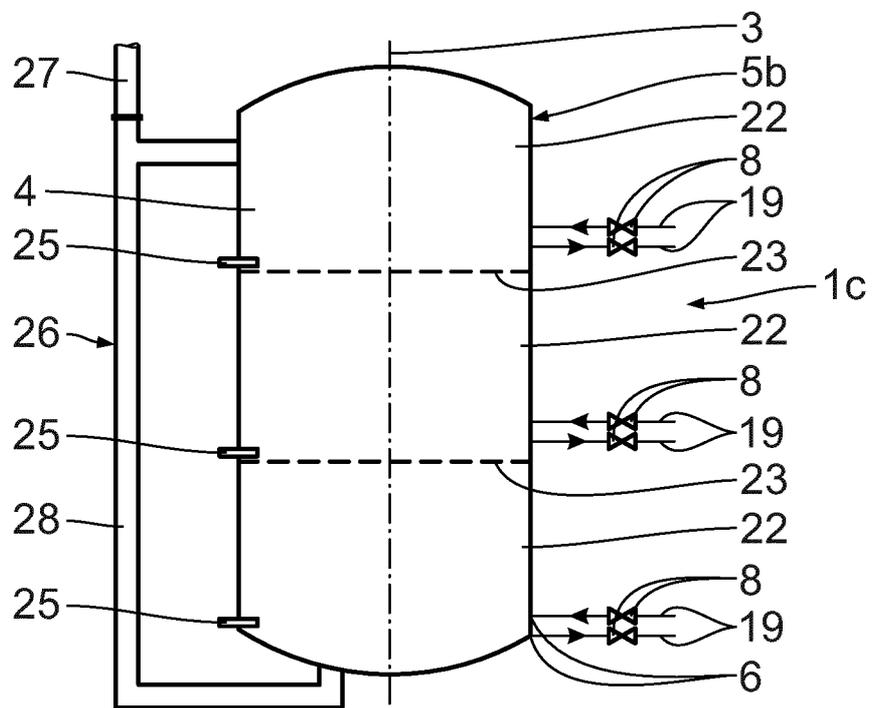


Fig. 6

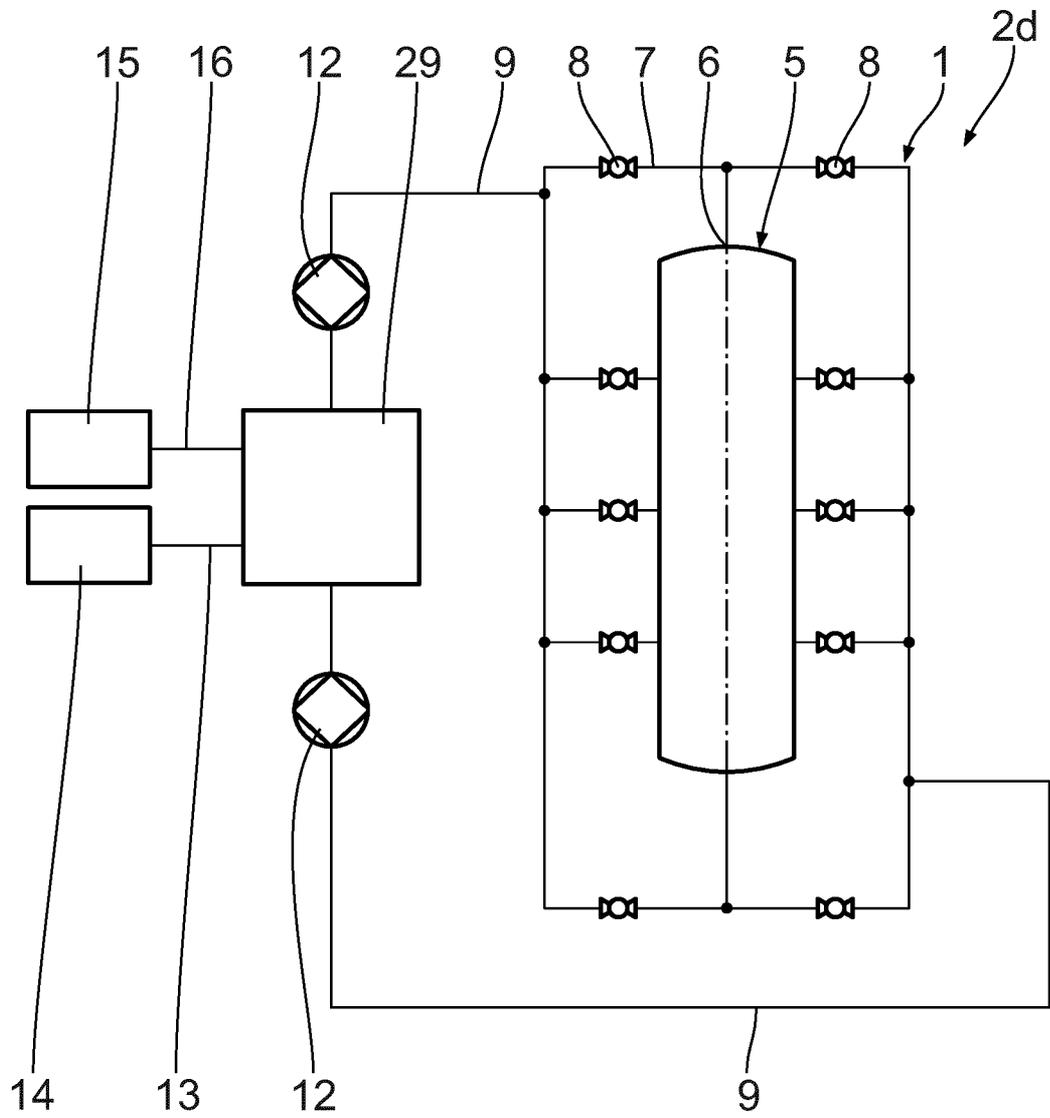


Fig. 7

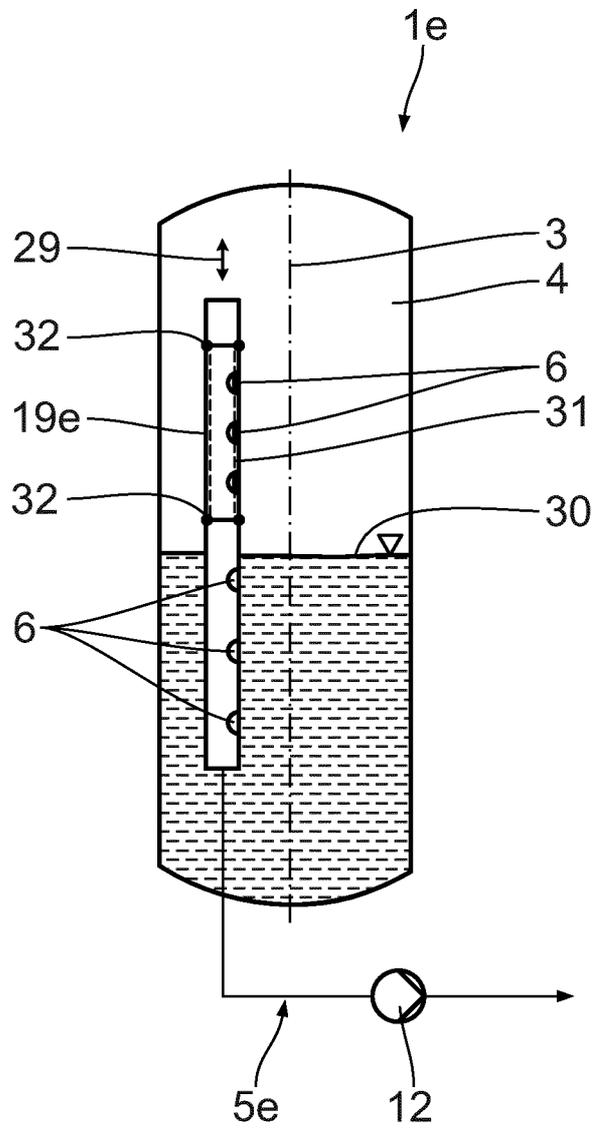


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/058648

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/222972 A1 (CHAISE ALBIN [FR] ET AL) 6 September 2012 (2012-09-06) Fig.1, (2), (4), (18), (26), "x"; [0015]-[0018], [0075], [0096]-[0099] -----	1-15

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 12 June 2017	Date of mailing of the international search report 23/06/2017
---	--

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 Todor, H
--	------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/058648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012222972	A1	06-09-2012	
		AU 2010318039	A1 31-05-2012
		BR 112012011283	A2 12-04-2016
		CA 2780731	A1 19-05-2011
		EP 2499418	A1 19-09-2012
		ES 2532004	T3 23-03-2015
		FR 2952696	A1 20-05-2011
		JP 5760000	B2 05-08-2015
		JP 2013511002	A 28-03-2013
		MA 33798	B1 03-12-2012
		US 2012222972	A1 06-09-2012
		WO 2011058044	A1 19-05-2011
		ZA 201203402	B 30-01-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. F17C11/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTER 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2012/222972 A1 (CHAISE ALBIN [FR] ET AL) 6. September 2012 (2012-09-06) Fig.1, (2), (4), (18), (26), "x"; [0015]-[0018], [0075], [0096]-[0099] -----	1-15



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

12. Juni 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/06/2017

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

Todor, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/058648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012222972 A1	06-09-2012	AU 2010318039 A1	31-05-2012
		BR 112012011283 A2	12-04-2016
		CA 2780731 A1	19-05-2011
		EP 2499418 A1	19-09-2012
		ES 2532004 T3	23-03-2015
		FR 2952696 A1	20-05-2011
		JP 5760000 B2	05-08-2015
		JP 2013511002 A	28-03-2013
		MA 33798 B1	03-12-2012
		US 2012222972 A1	06-09-2012
		WO 2011058044 A1	19-05-2011
		ZA 201203402 B	30-01-2013
