

(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
18. September 2008 (18.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/110453 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

F17C 5/00 (2006.01) *F17C 5/02* (2006.01)
F17C 5/06 (2006.01) *F17C 9/02* (2006.01)
F17C 5/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/052314

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Februar 2008 (26.02.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 011 530.1 9. März 2007 (09.03.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Petuelring 130, 80809 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRUNNER, Tobias** [DE/DE]; Faistenhaarer Str. 102, 85649 Brunnthal (DE).

(74) Anwalt: **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT**; Patentabteilung, AJ-3, 80788 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

(54) Title: METHOD FOR FILLING A PRESSURISED RESERVOIR PROVIDED FOR A CRYOGENIC STORED MEDIUM IN PARTICULAR HYDROGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BEFÜLLEN EINES FÜR EIN KRYOGENES SPEICHERMEDIUM, INSBESONDERE WASSERSTOFF, VORGESEHENEN DRUCKSPEICHERS

(57) Abstract: The invention relates to a method for filling a cryogenic pressurised tank on a motor vehicle provided for cryogenic hydrogen, in which cryogenic hydrogen taken from a large reservoir in liquid form, essentially at atmospheric pressure with a corresponding saturation temperature, can be stored with absolute pressure values in the range of 150 bar or more. The hydrogen is adiabatically compressed with a cryopump after withdrawal from the large reservoir and delivered to the cryotank at a supercritical pressure (13bar or more). A recooling to ca 20k preferably occurs previously by running the compressed hydrogen through a heat exchanger arranged in the hydrogen stored in the large reservoir. The residual cryo medium in the cryo pressure tank can be removed from the cryo pressure tank and introduced into the larger reservoir before the filling with new stored medium.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Befüllen eines für kryogenen Wasserstoff vorgesehenen Kryo-Drucktanks eines Kraftfahrzeugs, in dem der aus einem großen Vorratsbehälter im wesentlichen unter Umgebungsdruck mit entsprechender Sättigungstemperatur im flüssigen Zustand entnommene kryogene Wasserstoff unter Absolutdruckwerten in der Größenordnung von 150 bar oder mehr gespeichert werden kann. Dabei wird der Wasserstoff nach Entnahme aus dem großen Vorratsbehälter mit einer Kryo-Pumpe im wesentlichen adiabatisch verdichtet und sodann mit überkritischem Druck (13bar oder mehr) in den Kryo-Drucktank eingebracht. Vorzugsweise erfolgt zuvor noch eine Rückkühlung auf ca. 20 K, indem der verdichtete Wasserstoff durch einen im großen Vorratsbehälter gelagerten Wasserstoff angeordneten Wärmetauscher geführt wird. Vor der Befüllung mit neuem Speichermedium kann im Kryo-Drucktank enthaltenes Rest-Speichermedium aus dem Kryo-Drucktank abgeführt und in den großen Vorratsbehälter eingeleitet werden.

WO 2008/110453 A2

Verfahren zum Befüllen eines für ein kryogenes Speichermedium, insbesondere Wasserstoff, vorgesehenen Druckspeichers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Befüllen eines für ein kryogenes Speichermedium, insbesondere kryogenen Wasserstoff, vorgesehenen Druckspeichers, insbesondere eines Kryo-Drucktanks eines Kraftfahrzeugs, in dem das aus einem großen Vorratsbehälter im wesentlichen unter Umgebungsdruck mit entsprechender Sättigungstemperatur im flüssigen Zustand entnommene kryogene Speichermedium unter Absolutdruckwerten in der Größenordnung von 150 bar oder mehr gespeichert werden kann. Zum bekannten Stand der Technik wird neben der derzeit verwendeten Betankungstechnologie, die bspw. beim Fahrzeug „Hydrogen 7“ der Anmelderin der vorliegenden Patentanmeldung angewendet und im folgenden Absatz erläutert wird, auf die DE 41 29 020 C2 sowie insbesondere auf die US 6,708,502 B1 verwiesen.

Stand der Technik beim genannten Fahrzeug „Hydrogen 7“, das mit einem sog. Kryo-Tank zur Speicherung von kryogenem Wasserstoff (zur Versorgung des als Brennkraftmaschine ausgeführten Fzg.-Antriebsaggregats) ausgerüstet ist, ist ein „unterkritischer“ Speicherbehälter (als Kryo-Tank), der aus einem metallischen Innentank, einem metallischen Außentank und einer dazwischen liegenden Vakuum-Superisolation zur Minderung des Wärmeeintrags in den Innentank besteht. Der typische Betriebsdruck dieses Speicherbehälters liegt zwischen 1 bar absolut und 10 bar absolut, und die Betriebstemperaturen im sog. „kalten Regulärbetrieb“ liegen zwischen 20 K

(Kelvin) und ca. 30 K, d.h. der im Speicherbehälter bzw. im Innentank desselben enthaltene kryogene Wasserstoff weist diese genannten physikalischen Werte, die im Druck-Dichte-Diagramm des Wasserstoffs im sog. unterkritischen Bereich liegen, auf. Die höchsten damit bisher dargestellten Systemspeicherdichten liegen unter 30 Gramm Wasserstoff pro Liter Systemvolumen, zum dem neben dem Kryo-Tank alle für den Betrieb der Kraftstoffversorgungsanlage notwendigen Nebensysteme gezählt werden. Dies entspricht einer volumetrischen Systemenergiedichte von weniger als 1 kWh je Liter Systemvolumen.

Die Betankung des Kryo-Tanks nach diesem Stand der Technik erfolgt mit kryogenem flüssigen Wasserstoff bei Drücken zwischen 1 bar und 6 bar und entsprechenden Sättigungstemperaturen des kryogenen Wasserstoffs oder bei leichter Unterkühlung desselben. Die derzeit maximal darstellbare Unterkühlung liegt in der Größenordnung von 6 Kelvin als Differenz der Sättigungstemperatur bei einem Druck von 6 bar absolut und der Sättigungstemperatur bei einem Druck von 1 bar absolut. Die physikalischen Speicherdichten sind begrenzt durch den höchsten Betankungsdruck von ca. 6 bar absolut und die niedrigste mögliche Wasserstofftemperatur von ca. 20 K und erreichen Werte von max. 71,5 g/l. Eine reguläre Fahrzeugbetankung ist aktuell durch die Mindestdruck-Anforderung des Fzg.-Antriebsaggregats einerseits sowie durch die fehlende „Überfüllbarkeit“ andererseits - in der Regel gilt nämlich eine ca. 80% bis 95% flüssige Volumenfüllgrenze des Kryo-Tanks - begrenzt. Ein Kryo-Tank nach derzeitigem Stand der Technik erreicht daher nicht die oben genannten maximal möglichen physikalischen Speicherdichten.

Bekannt ist dabei die sog. Boil-off-Problematik der derzeitigen Kryo-Tanks, wonach aufgrund von zwar minimalem, aber unvermeidbarem Wärmeeintrag in den Kryo-Tank in diesem eine Druckerhöhung erfolgt, welche durch

Abblasen von gasförmigem Wasserstoff aus dem Kryo-Tank abgebaut werden muss. Die maximale verlustfreie Standzeit eines derzeitigen optimalen Kryo-Tanks liegt bei einem Abstellen bei Betriebsdruck in der Größenordnung von ca. 3 Tagen, d.h. nach diesem Zeitraum ist ein Abblasen einer kleinen Teilmenge von gespeichertem Wasserstoff unvermeidbar, was in der täglichen Praxis nicht befriedigend ist.

Weiteren bekannten Stand der Technik stellt die sog. Kryo-Druckspeicherung dar, wozu auf die o.g. US 6,708,502 B1 verwiesen wird, in der verschiedene Arten von isolierten Druckspeichern für kryogene Speichermedien mit inneren und äußeren Diffusionssperren, die einen CFK-Innentank umhüllen, beschrieben sind. Nach diesem Stand der Technik kann der beschriebene sog. Kryo-Druckspeicher mit warmem Druckgas bei 350 bar und niedriger Speicherkapazität oder alternativ mit flüssigem Wasserstoff bei niedrigem Druck von ca. 1 bar (absolut) mit höherer Speicherkapazität befüllt werden. Bei Befüllung mit Flüssigwasserstoff weist dieser bekannte kryogene Druckspeicher laut Beschreibung einen Arbeitsdruckbereich von 1 bar (absolut) bis 350 bar (absolut) auf. Die erreichbaren physikalischen Speicherdichten liegen bei bis zu 71,5 g/l, nämlich bei 100%-iger Befüllung bei 1 bar Absolutdruck. Systemische Speicherdichten erreichen Werte bis ca. 33 Gramm pro Liter Systemvolumen bzw. 1,1 kWh pro Liter Systemvolumen.

Vorteilhafterweise beträgt die Wärmeaufnahme-Fähigkeit eines genannten Kryo-Druckspeichers mit Flüssigwasserstoffbefüllung bei 1 bar (absolut) und einer möglichen Drucksteigerung bis auf ca. 350 bar ca. 7 Tage pro Watt mittleren Wärmeeintrags und pro kg gespeichertem Wasserstoff. Mit einem System nach diesem Stand der Technik (mit ca. 150 l Wasserstoff, was 10,7 kg bei 1 bar-Befüllung entspricht und 10 W max. Wärmeeintrag) sind damit verlustfreie Standzeiten in der Größenordnung von 5 bis 10 Tagen bei

maximaler Befüllung (mit 10 kg Flüssigwasserstoff) und von ca. 30 Tagen bei mittlerer Befüllung (mit 5 kg Flüssigwasserstoff) erreichbar, was eine deutliche Steigerung gegenüber dem o.g. Stand der Technik ist.

Nachteilig bei diesem Stand der Technik ist jedoch, dass bei einer Befüllung bei 1 bar absolut mit höchster physikalischer Speicherdichte keine Druckbereitstellung für ein aus diesem Kryo-Druckspeicher mit Wasserstoff zur Verbrennung zu versorgenden Aggregat, bspw. einem Fahrzeug-Antriebsaggregat oder einer Brennstoffzelle, direkt anschließend an eine Betankung möglich ist, da dieses bzw. diese den Wasserstoff unter geringfügig höherem Druck, der für heutige genannte Komponenten in der Größenordnung von zumindest 4 bar absolut liegt, benötigt. Eine zeitintensive und/oder energieintensive nachträgliche Druckerhöhung im Fahrzeug wäre folglich für den Betrieb des Antriebsaggregats oder einer Brennstoffzelle direkt im Anschluss an eine Betankung notwendig. Wegen fehlender Möglichkeiten einer zeitnahen, energieeffizienten Tankdruckerhöhung oder einer Druckerzeugung auf dem Weg zum Antriebsaggregat (bzw. allgemein einem Verbraucher, bei dem es sich neben einem Verbrennungsmotor auch um eine Brennstoffzelle handeln kann) werden mit dem bekannten Kryo-Druckspeicher die automotiven Randbedingungen also nicht erfüllt.

Auch ergibt sich mit einem solchen Kryo-Drucktank ein zeitlich lang andauernder Betankungsvorgang mit hohen Rückgasmengen wegen erfolgreicher Verdampfung (mit Dichtesprung) von flüssigem Wasserstoff bei Kontakt mit überhitzten Tankwänden, d.h. es besteht die Notwendigkeit einer vollständigen Durchkühlung des Kryo-Drucktanks vor bleibender Aufnahme von Flüssigwasserstoff. Weiterhin ist ein beschleunigter Druckaufbau im Kryo-Drucktank durch Neigung zur thermischen Schichtung feststellbar. Schließlich muss bzw. müssen sowohl ein solcher Kryo-Drucktank als auch seine Nebensysteme, die mit aus dem Kryo-Drucktank entnommenen

Speichermedium beaufschlagt werden, auf zweiphasigen Betrieb des Speichermediums, d.h. des kryogenen Wasserstoffs ausgelegt werden, was zur Folge hat, dass eine (verstärkte) Materialermüdung durch Siedevorgänge des Speichermediums zu berücksichtigen ist.

Ein verbessertes Verfahren zum Befüllen eines Kryo-Drucktanks nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 aufzuzeigen, mit dem zumindest ein Nachteil des im Zusammenhang mit der US 6,708,502 B1 geschilderten Standes der Technik vermieden werden kann, ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Die Lösung dieser Aufgabe ist dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium nach Entnahme aus dem großen Vorratsbehälter verdichtet und sodann mit überkritischem Druck in den Druckspeicher, insbesondere Kryo-Drucktank eingebracht wird. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Inhalt der Unteransprüche.

Grundsätzlich wird eine Betankung des Kryo-Druckspeichers mit kryogenem Speichermedium bei überkritischem Druck vorgeschlagen, indem das aus einem sog. großen Vorratsbehälter, der sich analog den bisherigen flüssigen Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen (wie Benzin oder Diesel) an einer „Tankstelle“ befindet, im wesentlichen unter Umgebungsdruck entnommene und dabei flüssige kryogene Speichermedium möglichst bzw. im wesentlichen adiabatisch komprimiert bzw. verdichtet wird. Handelt es sich bei dem besagten Speichermedium um Wasserstoff, so kann vorzugsweise eine Verdichtung auf einen überkritischen Druck in der Größenordnung von 13 bar oder mehr erfolgen. (Bekanntlich liegt der kritische Druck für Wasserstoff bei 12,8 bar). Hiermit liegt mit Abschluss des Befüllvorganges des Kryo-Drucktanks in diesem ein Druckniveau in Höhe des besagten überkritischen Druckwertes vor, der ausreichend hoch ist, um einen Verbraucher, nämlich bspw. das weiter oben genannte Fzg.-Antriebsaggregat oder eine Brennstoffzelle

einfach und unproblematisch mit dem Speichermedium bzw. Wasserstoff versorgen zu können. Auch die weiteren in Verbindung mit einem Kryo-Druckspeicher als Stand der Technik weiter oben geschilderten Nachteile können hiermit vermieden bzw. zumindest abgemildert werden.

Im Sinne einer vorteilhaften Weiterbildung kann das aus dem großen Vorratsbehälter entnommene und vorzugsweise mittels einer Kryo-Pumpe verdichtete Speichermedium vor der Einleitung in den Druckspeicher / Kryo-Drucktank im wesentlichen bzw. möglichst isobar rückgekühlt werden, d.h. durch Kühlung wird die mit der vorhergehenden Verdichtung einhergehende Temperaturerhöhung zumindest im wesentlichen rückgängig gemacht. Im Falle von Wasserstoff als Speichermedium erfolgt dabei vorzugsweise eine Rückkühlung auf eine Temperatur in der Größenordnung von 20 K. Vorteilhafterweise wird hierdurch die Speicherkapazität des Kryo-Druckspeichers nennenswert erhöht, indem der komprimierte Wasserstoff bei überkritischem Druck auf das Temperaturniveau von unterkritischem flüssigen Wasserstoff (von 1 bar absolut und ca. 20 K) abgekühlt wird.

Unabhängig vom jeweiligen Speichermedium ist es dabei besonders vorteilhaft, wenn das aus dem großen Vorratsbehälter entnommene und auf einen überkritischen Druck verdichtete Speichermedium zur Rückkühlung durch einen im großen Vorratsbehälter gelagerten Speichermedium angeordneten Wärmetauscher geführt wird. In diesem großen Vorhaltsbehälter steht zum einen eine ausreichende Kühl-Kapazität zur Verfügung, zum anderen ist die über diesen Wärmetauscher eingebrachte Wärmemenge im Hinblick auf den Ausgleich für die entnommene Menge von kryogenem Speichermedium vorteilhaft.

Für den Fall von Wasserstoff als kryogenem Speichermedium sind die entsprechenden Prozessschritte in der beigefügten **Figur 1**, die im wesentli-

chen ein Druck-Dichte-Diagramm des Wasserstoffs zeigt, exemplarisch wiedergegeben. Über der Dichte in der Einheit „Gramm je Liter (g/l)“ ist dabei der zugehörige Absolut-Druck in „bar“ (= bara) dargestellt, wobei ausdrücklich auf die Unterbrechung in der Ordinate hingewiesen sei, weshalb auch die jeweiligen Isothermen (293 K, 77 K, 50 K, ...23 K, 20 K) unterbrochen dargestellt sind.

Es wird somit flüssiger kryogener Wasserstoff in einem Zustand gemäß Punkt „a“ aus einem großen Vorratsbehälter (im wesentlichen unter Umgebungsdruck = 1 bar sowie mit einer Temperatur von 20 Kelvin) entnommen. Dieser flüssige kryogene Wasserstoff wird anschließend möglichst adiabat auf einen überkritischen Fülldruck von 20 bara verdichtet, so dass der Punkt „b“ erreicht wird. Vorzugsweise erfolgt daraufhin eine möglichst isobare Nachkühlung oder Rückkühlung im wesentlichen auf die Temperatur des im großen Vorratsbehälter vorhandenen flüssigen Wasserstoffs in der Größenordnung von ca. 20 Kelvin, so dass nun ein Zustand gemäß Punkt „c“ erreicht ist. Im wesentlichen in diesem Zustand gelangt der Wasserstoff (bzw. allgemein das Speichermedium) anschließend in den zu befüllenden Kryo-Drucktank. Alternativ kann zur Erlangung noch höherer Dichten der aus dem großen Vorratsbehälter entnommene Wasserstoff ausgehend vom Punkt „a“ auf bspw. 150 bara (Punkt „d“) verdichtet und anschließend möglichst isobar auf ca. 20 K rückgekühlt werden, womit der Punkt „e“ erreicht wird.

In der im folgenden erläuterten **Figur 2** ist eine Vorrichtung zur Durchführung des hier vorgeschlagenen Verfahrens dargestellt, womit dieses Verfahren nun nochmals ausführlich erläutert wird:

Mit der Bezugsziffer 1 ist ein bspw. an einer Tankstelle befindlicher großer Vorratsbehälter gekennzeichnet, in dem kryogener flüssiger Wasserstoff 41

üblicherweise bei Umgebungsdruck (= 1 bara) und entsprechender Sättigungstemperatur von 20,24 K gelagert ist. Aus diesem großen Vorratsbehälter 1 soll ein mit der Bezugsziffer 12 gekennzeichnete Kryo-Drucktank eines Kraftfahrzeugs betankt werden, d.h. letzterer soll mit kryogenem Flüssig-Wasserstoff aus dem großen Vorhaltsbehälter 1 befüllt werden. Hierfür wird eine dem Kryo-Drucktank 12 zugeordnete Zuleitung 9, die über ein Kaltventil 10 mit einer innerhalb des Kryo-Drucktanks 12 mündenden Befüllleitung 11 verbunden ist, über eine Kryo-Drucktank-Kupplung 8 mit einer Versorgungsleitung 7 des großen Vorratsbehälters 1 verbunden.

Die genannte Versorgungsleitung 7, über die kryogener Wasserstoff letztlich aus dem großen Vorratsbehälter 1 abgegeben wird, mündet jedoch nicht direkt im im großen Vorratsbehälter 1 gelagerten kryogenen flüssigen Wasserstoff 24. Vielmehr wird der im großen Vorratsbehälter 1 gelagerte Wasserstoff 24 über eine Flüssig-Entnahmeleitung 2 aus dem großen Vorratsbehälter 1 entnommen und daraufhin in einer möglichst adiabaten Kryo-Pumpe 3 auf ein überkritisches Druckniveau, d.h. über den Druckwert 12,8 bara komprimiert bzw. verdichtet. Anschließend wird der durch diese Kompression bzw. Verdichtung leicht erwärmte flüssige sog. Kryo-Druck-Wasserstoff entweder über Ventil 4 direkt oder über ein Ventil 5 zunächst durch einen Wärmetauscher 6 und anschließend hieran zur bereits genannten Versorgungsleitung 7 geführt. Im Wärmetauscher 6, der sich innerhalb des großen Vorratsbehälters 1 im darin gelagerten kryogenen Flüssig-Wasserstoff 24 befindet, wird der durch den Wärmetauscher 6 hindurch geführte sog. Kryo-Druck-Wasserstoff im wesentlichen auf das Temperatur-Niveau des gelagerten kryogenen Flüssig-Wasserstoffs, d.h. annähernd auf die o.g. Sättigungstemperatur von 20,24 K rückgekühlt.

Selbstverständlich sind die jeweiligen Bauelemente, so weit dies erforderlich ist, ausreichend isoliert. So ist der große Vorratsbehälter 1 mit der Kryo-Pumpe 3 und genannten Ventilen 4, 5 von einer Isolation 40 umhüllt. Selbstverständlich sind auch die Versorgungsleitung 7 sowie die Kupplung 8 und die Zuleitung 9 ausreichend isoliert. Auch der Kryo-Drucktank 12 ist wie üblich mit einer Vakuum-Superisolation 14 versehen, die den Drucktank 12, der den kryogenen Wasserstoff aufnimmt, umgibt und ihrerseits in einem den Drucktank 12 entsprechend beabstandet umhüllenden vakuumdichten Außentank 13 gehalten ist.

Falls sich zu Beginn eines gewünschten Befüll-Vorgangs des Kryo-Drucktanks 12 in diesem eine noch nicht ausreichend entspannte Restmenge von gespeichertem Wasserstoff befindet sowie zur Erhöhung der Betankungs-Endmasse bei warmem Gasinhalt des Kryo-Drucktanks 12 vor einer Neubefüllung kann in diesem eine Druckreduktion, d.h. ein Druckausgleich, durchgeführt werden, indem zumindest ein Teil der besagten Restmenge, d.h. allgemein Rest-Speichermedium, die/das üblicherweise gasförmig vorliegt, aus dem Kryo-Drucktank 12 abgeführt wird. Dies erfolgt über eine Rückgasleitung 15, die über ein Rückgasventil 16 zu einer isolierten Leitung 17 führt, deren Ende eine Rückgaskupplung 18 aufweist.

An diese Rückgaskupplung 18 kann eine isolierte Zuleitung 19 angeschlossen werden, die über ein sog. Vorrattank-Ventil 20 dieses Restgas zurück in den kryogenen flüssigen Wasserstoff 24 des großen Vorratsbehälters 1 einleitet. Durch die Rückführung dieses Restgases oder eines Teils hiervon kann der durch die Entnahme von flüssigem Wasserstoff für die Betankung herbeigeführte Druckverlust im großen Vorratsbehälter 1 zumindest teilweise ausgeglichen werden. Insbesondere im Falle eines Überschreitens des gewünschten Drucks im großen Vorratsbehälter 1 kann überschüssiges Restgas über ein Ventil 22 und eine Kupplung 23 aber auch an einen

externen Verbraucher oder Verwerter, wobei es sich bspw. um eine stationäre Brennstoffzelle oder ein angeschlossenes Drucktankspeichersystem handeln kann, abgegeben werden.

Das hier vorgestellte Befüllverfahren zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

Es sind hohe Speicherdichten erreichbar, bspw. gemäß Punkt „c“ aus Fig.1 eine um 3,3% höhere Dichte als bei Befüllung eines Kryo-Druckspeichers mit kryogenem Flüssig-Wasserstoff mit einem Druck von 1 bar (absolut), bzw. eine um 12,7% höhere Dichte als bei heute üblicher Betankung gemäß eingangs genanntem Stand der Technik mit einem Maximaldruck von 4 bar (absolut) in einem nicht auf hohe Druckwerte ausgelegten Kryotank. Bei Umsetzung des Verfahrens gemäß Punkt „e“ aus Fig.1 ergibt sich eine um 16,8% höhere Dichte bei Verwendung eines Kryo-Drucktanks bzw. eine um 31,6% höhere Dichte als bei Betankung eines heute üblichen, nicht auf hohe Druckwerte ausgelegten Kryotanks.

Insbesondere steht praktisch direkt anschließend an eine Befüllung des Kryo-Drucktanks ein ausreichender Druck für die Verwendung des kryogenen Wasserstoffs (bzw. Speichermediums) in einem Aggregat zur Verfügung. Beispielsweise benötigt eine Brennstoffzelle ein Druckniveau zwischen 4 bar und 10 bar (absolut), während für einen aufgeladenen Wasserstoff- Verbrennungsmotor sogar ein Druckniveau zwischen 8 bar und 20 bar benötigt wird.

Vorteilhafterweise ist eine zeitlich schnelle Befüllung des Kryo-Drucktanks möglich, da keine Verdampfung mit Dichtesprung und resultierender schneller Druckerhöhung bei Einfüllen in einen nicht-kalten Tank erfolgt. Daraus resultieren kürzere Betankungszeiten und geringere Rückgasmen-

gen, die im übrigen bisher von Tankstellenseite als Betankungsverluste angesehen werden. Wie hier ausgeführt kann eine an die Tankstelle bzw. in den großen Vorratsbehälter 1 zurückgeführte, hier sog. Restgasmenge sogar noch vorteilhaft verwendet werden.

Schließlich sind aufgrund des Vorliegens von überkritischem Druck keine Phasenübergänge und eine geringere Neigung zu thermischer Schichtung zu beobachten. Daraus ergibt sich sowohl eine geringere Materialbelastung des Kryo-Drucktanks und seiner Nebensysteme als auch ein verlangsamter Druckaufbau im Kryo-Drucktank, wenn das Fahrzeug längere Zeit abgestellt ist und somit kein Wasserstoff entnommen wird.

Im Vergleich zum eingangs erstgenannten Stand der Technik mit einem Kryotank, der lediglich geringen Überdruck aufnehmen kann, d.h. in dem kryogener Wasserstoff nur bis zu einem Druckniveau von ca. 4 bar gespeichert werden kann, ergibt sich mit einem erfindungsgemäß befüllten Kryo-Drucktank zusätzlich der Vorteil einer hohen verlustfreien Standzeit (von im Mittel über 20 Tagen), während derer allenfalls geringste Mengen von Wasserstoff abgegeben werden müssen. Dies resultiert daraus, dass dieser Kryo-Drucktank ein kryogenes Speichermedium bis zu Druckwerten von 300 bar oder mehr halten kann: Eine deutliche Verbesserung gegenüber einfachen Kryotanks, die lediglich geringen Überdruck aufnehmen können, wird aber bereits auch mit einem Kryo-Drucktank erzielt, der Absolutdruckwerten in der Größenordnung von 150 bar standhalten kann, d.h. dass das im Kryo-Drucktank gespeicherte Speichermedium Druckwerte bis zu 150 bar annehmen kann, bevor ein Abblasen zum Abbau von darüber hinausgehenden Druckwerten einzuleiten ist. Vorteilhafterweise verbleibt bei Verwendung eines Kryo-Drucktanks anstelle eines einfachen praktisch nicht überdruckfesten Kryotanks auch nach langer verlustbehafteter Standzeit je nach Abblasedruck stets eine ausreichende Menge von Wasserstoff im Tank, so

dass ein hiermit ausgerüstetes Fahrzeug stets noch ausreichend weit bewegt werden kann. Zur Sicherstellung höchster Speicherdichte und ausreichender Druckverfügbarkeit für den gespeicherten kryogenen Wasserstoff bzw. allgemein für das kryogene Speichermedium ist hiermit also ein quasi verlustfreier Kryo-Drucktank (Kryo-Druckspeicher) mit ausreichend langer verlustfreier Standzeit bei gleichzeitig siedevorgangsfreiem Entnahmebetrieb, Standbetrieb und insbesondere Betankungsbetrieb vorgeschlagen, der dadurch ermöglicht wird, dass eine Betankung eines Kryo-Drucktanks mit tiefkaltem Speichermedium bei überkritischem Druck erfolgt, wobei noch darauf hingewiesen sei, dass durchaus eine Vielzahl von Details abweichend von obigen Erläuterungen gestaltet sein kann, ohne den Inhalt der Patentansprüche zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Befüllen eines für ein kryogenes Speichermedium, insbesondere kryogenen Wasserstoff, vorgesehenen Druckspeichers, insbesondere eines Kryo-Drucktanks (12) eines Kraftfahrzeugs, in dem das aus einem großen Vorratsbehälter (1) im wesentlichen unter Umgebungsdruck mit entsprechender Sättigungstemperatur im flüssigen Zustand entnommene kryogene Speichermedium (24) unter Absolutdruckwerten in der Größenordnung von 150 bar oder mehr gespeichert werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium nach Entnahme aus dem großen Vorratsbehälter (1) verdichtet und sodann mit überkritischem Druck in den Druckspeicher, insbesondere Kryo-Drucktank (12) eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verdichtete Speichermedium vor der Einleitung in den Druckspeicher / Kryo-Drucktank (12) rückgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium zur Rückkühlung durch einen im großen Vorratsbehälter (1) gelagerten Speichermedium angeordneten Wärmetauscher (6) geführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Verdichtung des aus dem großen Vorratsbehälter entnommenen Speichermediums mittels einer Kryo-Pumpe (3) erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle von Wasserstoff als Speichermedium eine Verdichtung auf einen überkritischen Druck in der Größenordnung von 13 bar oder mehr erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle von Wasserstoff als Speichermedium eine Rückkühlung auf eine Temperatur in der Größenordnung von 20 K erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Befüllung mit neuem Speichermedium im Druckspeicher / Kryo-Drucktank (12) enthaltenes Rest-Speichermedium aus dem Druckspeicher abgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das abgeführte Rest-Speichermedium in den großen Vorratsbehälter (1) rückgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das abgeführte Rest-Speichermedium einem Verbraucher oder einem Drucktankspeichersystem zugeführt wird.

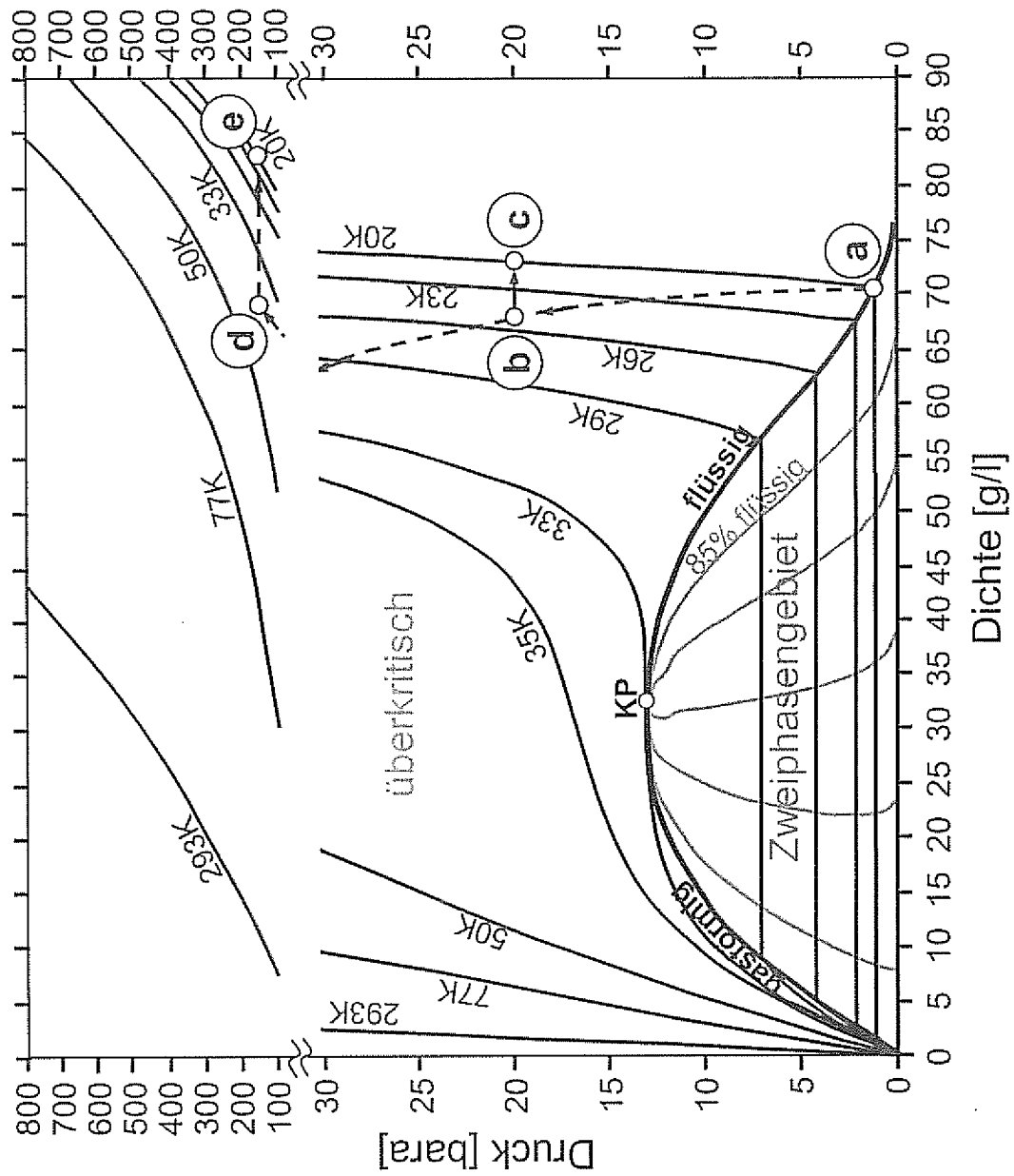


Fig. 1

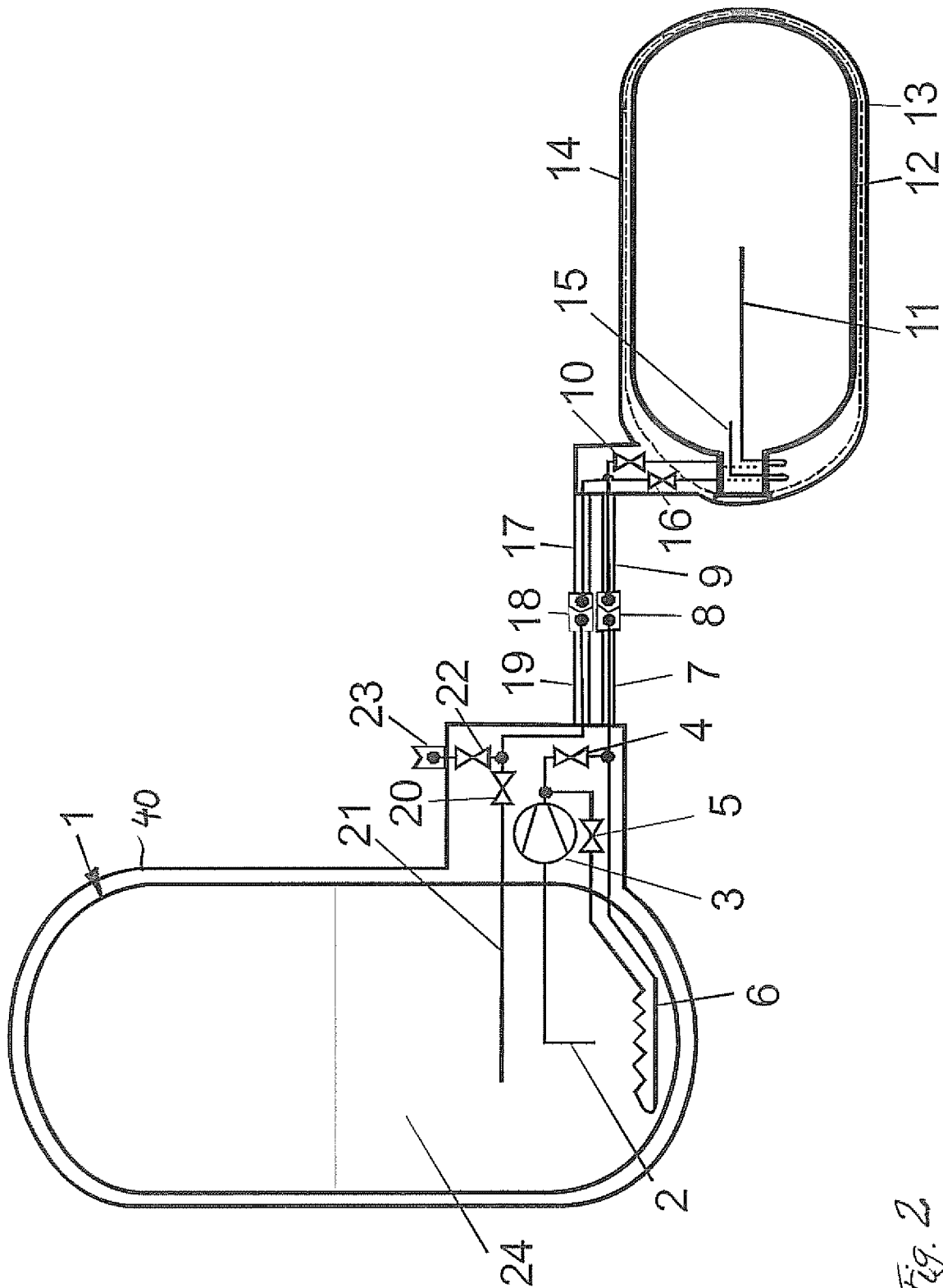


Fig. 2