



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015150931, 27.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.11.2015Дата регистрации:
30.12.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.11.2015

(45) Опубликовано: 10.01.2017 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
Академика Семенова, 1, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики
Российской Академии наук (ИПХФ РАН),
директору ИПХФ РАН, академику С.М.
Алдошину

(72) Автор(ы):

Тарасов Борис Петрович (RU),
Каган Ким Леонидович (RU),
Фурсиков Павел Владимирович (RU),
Фокин Валентин Назарович (RU),
Арбузов Артем Андреевич (RU),
Володин Алексей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2536501 C2, 27.12.2004. SU
1818503 A1, 30.05.1993. US 4270360 A,
02.06.1981. US 6997242 B2, 14.02.2006.

(54) МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЙ АККУМУЛЯТОР ВОДОРОДА МНОГОКРАТНОГО ДЕЙСТВИЯ С УЛУЧШЕННЫМ ТЕПЛООБМЕНОМ

(57) Реферат:

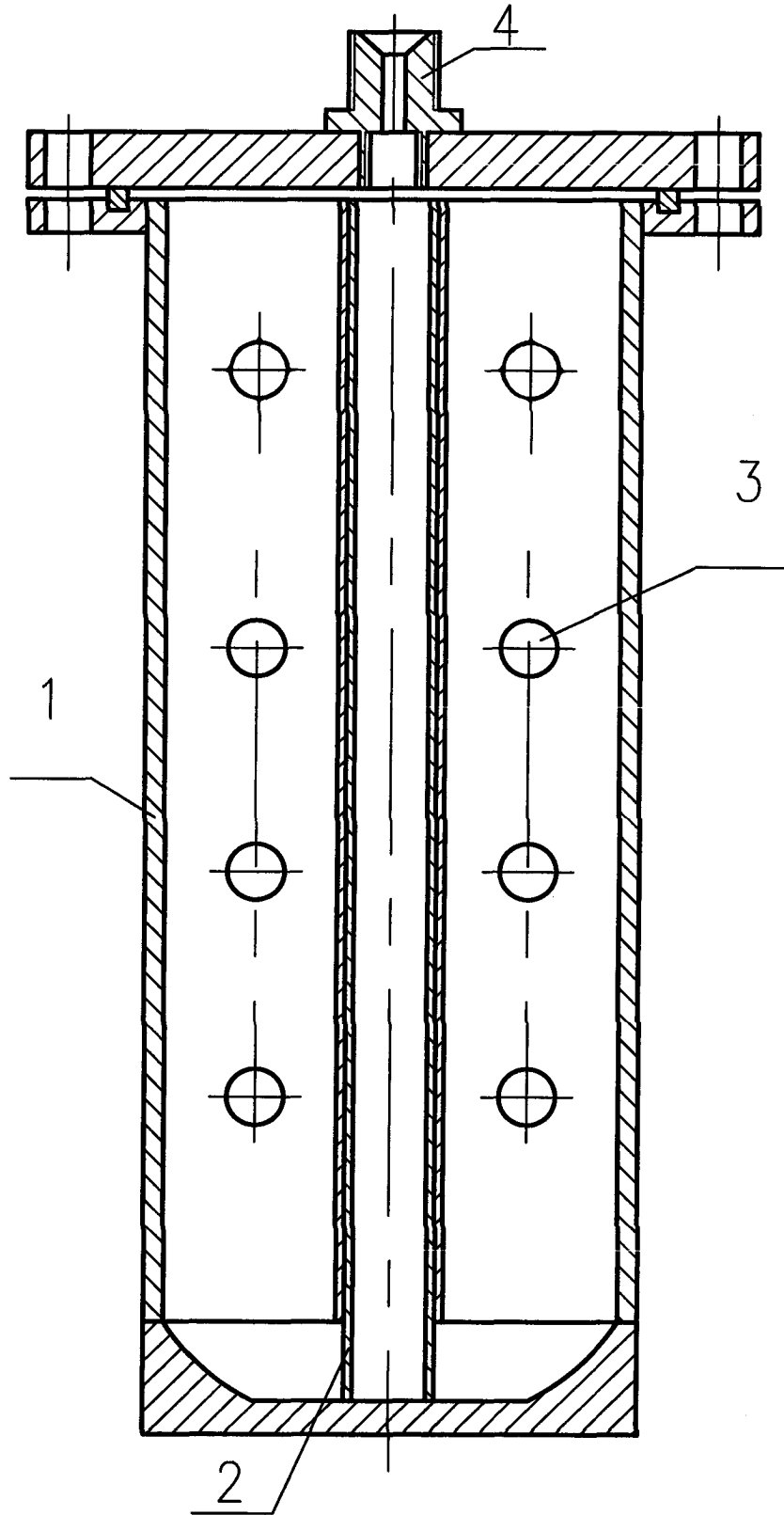
Данная полезная модель относится к области компактного и безопасного хранения водорода в связанном состоянии в виде атомов, а не молекул. Хранение осуществляется при помощи металлических материалов (металлы, сплавы или интерметаллические соединения), обратимо взаимодействующих с водородом. При этом поглощение водорода с образованием гидридов идет с выделением тепла, а выделение водорода при разложении гидридов сопровождается поглощением тепла.

Полезная модель, которую описывает данная заявка, представляет собой металлогидридный аккумулятор водорода, выполненный в виде цилиндрического стального баллона, внутреннее пространство которого заполнено частицами порошка аккумулирующего водород металлического материала. Каждый отдельный кристаллит данного материала представляет собой фазу сплава либо интерметаллида с общей формулой $La_{1-x}Ce_xNi_5$. Данная фаза реагирует с

водородом с образованием фазы химического соединения (гидрида) на стадии поглощения газообразного водорода и с разложением фазы гидрида на стадии выделения газообразного водорода, в зависимости от температуры и давления.

Металлогидридный аккумулятор водорода, представляющий собой цилиндрический стальной сосуд, содержащий частицы порошка водород-аккумулирующего материала, распределенные равномерно во внутреннем объеме сосуда, причем каждая частица имеет, по меньшей мере, один участок поверхности, соприкасающийся с газообразным водородом, и, по меньшей мере, один участок поверхности, соприкасающийся с другой частицей порошка водород-аккумулирующего материала.

Данный аккумулятор может использоваться и как источник высокочистого водорода. Чистота отбираемого водорода обеспечивается тем, что водород выделяется при разложении гидридной



Фиг. 1

RU 167781 U1

RU 167781 U1

Данная полезная модель относится к области компактного и безопасного хранения водорода в связанном состоянии в виде атомов, а не молекул. Хранение осуществляется при помощи металлических материалов (металлы, сплавы или интерметаллические соединения), обратимо взаимодействующих с водородом. При этом поглощение
5 водорода с образованием гидридов идет с выделением тепла, а выделение водорода при разложении гидридов сопровождается поглощением тепла.

На основе таких материалов можно создавать устройство для аккумуляирования водорода, которое при внешнем давлении водорода выше давления образования гидридов или внешней температуре ниже температуры дегидрирования поглощает
10 водород, а при давлении водорода ниже давления разложения гидридов или температуре выше температуры дегидрирования выделяет водород.

В международной патентной заявке W09736819 предлагается аккумуляирующее устройство многократного действия, представляющая собой сосуд, внутри которого находится теплопроводящая матрица с открытыми ячейками, удерживающими
15 аккумуляирующую водород среду. Множество разделительных элементов делит сосуд на камеры. Среда для хранения водорода частично заполняет некоторые камеры, но не все. Структура открытых ячеек матрицы позволяет миграцию аккумуляирующей водород среды между ячейками камер.

Международная патентная заявка WO20071011476 описывает резервуар для
20 аккумуляирования водорода - трубчатый контейнер, внутри которого расположены ячейки, причем каждая ячейка состоит из множества маленьких емкостей в форме сектора, содержащих порошок гидрида металла.

Также известна американская патентная заявка US 2001/035281, описывающая резервуар для аккумуляирования водорода из двух модулей, разделенных периферийной
25 поверхностью, позволяющей прохождение водорода, и заключенных в двойную цилиндрическую оболочку. Цилиндрический модуль для хранения водорода имеет структуру, объединяющую множество аккумуляирующих водород элементов, содержащих порошки водородосодержащих материалов. Водород производится в результате десорбции при подаче тепла от теплоносителя.

Американский патент US4270360 описывает устройство аккумуляирования водорода,
30 содержащее резервуар, снабженный двумя параллельными пластинами, привинченными к внутренней стенке резервуара. Между пористыми пластинами вставлены нагревательные и охлаждающие элементы. Они находятся на фиксированном расстоянии друг от друга. аккумуляирующий водород материал находится между пластинами и
35 нагревательными и охлаждающими элементами.

Для оценки достоинств и недостатков уже предложенных решений нужно, прежде всего, определить перечень требований, которым должна удовлетворять рассматриваемая настоящей заявкой полезная модель аккумуляатора водорода. Во-первых, в рамках предлагаемой здесь полезной модели аккумуляатор водорода будет
40 использован исключительно в стационарных приложениях. Следовательно, первостепенное значение имеет такой его параметр, как объемная плотность запасаемого водорода в расчете на единицу объема всего устройства (требование компактности по габаритам обусловлено, например, дефицитом свободных площадей при размещении). Величина массовой плотности запасаемого водорода в данном случае является
45 второстепенной. Следовательно, водород-аккумуляирующим материалом (ВАМ) должен выступать металл, интерметаллид или металлический сплав.

Компактность всего устройства в совокупности с еще одним требованием, а именно высокой кинетикой поглощения и выделения водорода, накладывает определенные

ограничения на конкретный выбор системы «ВАМ-водород». Условно водород-аккумулирующие системы можно разделить на две группы. К первой отнесем те, которые имеют рабочую температуру до 100°C и энтальпию реакции образования фаз гидридов не выше 20 кДж (или 10 кВт/ч) на килограмм запасенного водорода. Такой системой, например, является $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$. Ко второй группе относятся системы с рабочей температурой и энтальпиями реакции образования гидридных фаз более 100°C и 20 кДж/кг водорода, соответственно, например $\text{Mg} - \text{H}_2$.

Как правило, водородные сорбенты второй группы имеют существенно более высокие (в разы) показатели массовой плотности запасаемого водорода (из расчета на единицу массы материала) и, в целом, более высокие показатели объемной плотности (из расчета на единицу объема материала). Однако аккумуляторы водорода, созданные на основе водород-аккумулирующих материалов второй группы, вследствие относительно более высоких тепловых эффектов, возникающих в ходе фазовых превращений, должны предусматривать в своей конструкции наличие элементов, обеспечивающих эффективный теплообмен в объеме засыпки сорбента. Причем этот теплообмен имеет своей целью не просто увеличение скорости процессов заряда-разряда аккумулятора, а, более того, обеспечение самой возможности проведения данных операций за требуемый период времени. Кроме этого, высокие значения энтальпий образования гидридных фаз заставляют вносить в устройство аккумулятора дополнительные модули, обеспечивающие как промежуточное запасание тепла на стадии поглощения водорода, так и его последующее расходование на нагрев сорбента на стадии выделения водорода.

Перечисленные проблемы, а именно, обеспечение теплообмена и аккумуляирования тепла в ходе циклирования, имеют решение, предложенное, например, в заявке RU(11) 2536501, где дополнительно использован жидкий теплоноситель, емкость для его хранения (причем отдельно от объема засыпки водородного сорбента) и многочисленные узкие каналы теплообмена для циркуляции теплоносителя внутри самого объема засыпки. Данное решение, однако, приводит к понижению значения объемной плотности запасаемого водорода, рассчитанной на единицу объема всего аккумулирующего устройства. Более того, ряд практических приложений требует как раз отсутствия внешнего охлаждения или нагрева засыпки при помощи жидких теплоносителей, а организацию либо принудительного воздушного охлаждения-нагрева, либо отсутствия даже и такового. Реализация же эффективного воздушного теплообмена через многочисленные узкие каналы, расположенные внутри самого объема засыпки, невозможна даже при принудительной циркуляции теплоносителя вследствие его малой теплопроводности и теплоемкости и медленной циркуляции газа в таких узких каналах. Существенное увеличение скорости циркуляции возможно лишь тогда, когда поверхностью теплообмена являются внешние стенки емкости, в которую засыпан сорбент водорода. Проведенные одним из авторов данной полезной модели расчеты показывают, что, например, для засыпок с цилиндрической геометрией наружное охлаждение более эффективно, чем внутреннее для улучшения динамических характеристик поглощения водорода. Кроме того, изготовление металлгидридных контейнеров, реализующих этот вариант менее трудоемко и, следовательно, менее дорого из-за отсутствия дополнительных герметичных проходов для установки внутреннего теплообменника. Внедрение теплопроводных ребер в охлаждаемую/нагреваемую снаружи засыпку сорбента водорода приводит к дальнейшему улучшению динамических характеристик, аналогичных случаю спиральных внутренних теплообменников, без заметного снижения емкости по водороду при тех же внешних размерах.

Таким образом, на первый план выходит скорость теплообмена аккумулятора с внешней воздушной средой. Эта проблема становится еще более острой, если теплообмен с внешней воздушной средой идет не в ходе принудительной циркуляции (например обдува аккумулятора воздухом при помощи вентилятора), а свободной конвекции во внешней воздушной среде. Следовательно, требование отсутствия принудительного внешнего охлаждения и/или нагрева засыпки накладывает еще одно ограничение на выбор системы «ВАМ-водород», а именно, сорбент водорода должен иметь низкие значения энтальпий реакций образования гидридных фаз и низкие рабочие температуры, то есть система «ВАМ-водород» должна принадлежать к первой группе систем, обозначенных выше.

Наиболее близкой к настоящему изобретению по совокупности технических признаков является патентная заявка RU(11)2536501 - прототип, где предложен резервуар для аккумуляирования водорода посредством обратимой реакции гидрирования/дегидрирования, который состоит из теплоизолированной камеры, содержащей множество аккумуляирующих водород элементов, причем каждый элемент имеет поверхность для обмена с газообразным водородом и теплообмена, а также множество теплоаккумуляирующих элементов для накопления и возвращения теплоты, связанной с реакциями гидрирования и дегидрирования.

Полезная модель, которую описывает данная заявка, представляет собой металлгидридный аккумулятор водорода, выполненный в виде цилиндрического стального баллона (фиг. 1). На фиг. 1 представлен аккумулятор водорода в сборке, где 1 - вид сечения плоскостью, содержащей главную ось цилиндрического контейнера, 2 - медная трубка, на которую надеваются ребра теплообменника, 3 - отверстия в ребрах, облегчающие циркуляцию газа внутри всего объема аккумулятора, 4 - штуцер для впуска и выпуска водорода. Внутреннее пространство баллона заполнено частицами порошка аккумуляирующего водород металлического материала. Каждый отдельный кристаллит данного материала представляет собой фазу сплава либо интерметаллида с общей формулой $La_{1-x}Ce_xNi_5$. Данная фаза реагирует с водородом с образованием фазы химического соединения (гидрида) на стадии поглощения газообразного водорода и с разложением фазы гидрида на стадии выделения газообразного водорода, в зависимости от температуры и давления.

Заполнение частицами порошка аккумуляирующего водород материала пространства внутри баллона должно происходить таким образом, чтобы обеспечить эффективный теплообмен как по всей массе порошка, так и между засыпкой и внешней средой. Для этого предлагается следующие решения: 1 - введение в состав засыпки медных объектов в виде ваты, состоящей из мотков тонких медных проволок, в которую равномерно засыпан порошок водород-аккумуляирующей фазы; 2 - введение во внутреннее пространство баллона медной губки (пеномедь), поры которой полностью заполнены порошком водород-аккумуляирующей фазы; 3 - частичная или полная замена ваты или губки тонкими литыми медными протяженными объектами: стержнями, и/или плоскими ребрами-дисками, расположенными перпендикулярно оси цилиндрического контейнера, и/или плоскими ребрами (фиг. 2), расположенными вдоль радиусов цилиндра параллельно его оси. На фиг. 2 теплообменник, представляющий собой интегрированные внутри аккумулятора водорода восемь медных ребер (5) в виде изогнутых пластин толщиной 1,5 мм, расположенных вдоль радиусов цилиндра параллельно его оси. Справа изображено первое из восьми ребер теплообменника. У каждого ребра, на той его стороне, где вырезаны отверстия (3), находится кольцо (6), смещенное вниз относительно предыдущего на расстояние, равное высоте колец. С помощью колец (6)

ребра надеваются на медную трубку (2). Конструкционно медные объекты, касаясь внутренней поверхности стенок баллона, образуют пространственный каркас и обеспечивают тепловой контакт между порошковой засыпкой и стенками. Взаимное расположение медных объектов таково, что во внутреннем пространстве баллона
5 всегда найдется хотя бы один путь, по всей своей длине непрерывно проходящий через медные объекты, и при этом связывающий диаметрально противоположные точки, лежащие на внутренней поверхности стального цилиндрического баллона, как это видно на фиг. 1 и фиг. 2.

Данный аккумулятор может использоваться и как источник высокочистого водорода.
10 Чистота отбираемого водорода обеспечивается тем, что водород выделяется при разложении гидридной фазы. Порядок работы аккумулятора водорода.

I. Стадия выделения водорода.

1. Определить температуру внешней среды, в которой находится аккумулятор.

2. Подсоединить аккумулятор к устройству, потребляющему водород, при помощи
15 газовой трубки и резьбовых соединений. Убедиться по кривой Вант-Гоффа для данного аккумулятора, что при данной температуре равновесное давление водорода в аккумуляторе не превышает предельного рабочего давления устройства, потребляющего водород (давление, которое выдерживают трубки и резьбовые соединения, должно заведомо превышать предельное рабочее давление всех устройств и равновесное
20 давление внутри аккумулятора во всем диапазоне его рабочих температур).

3. Открыть запорный вентиль аккумулятора.

4. С помощью редуктора выставить давление, равное номинальному рабочему давлению водорода для устройства, потребляющего водород. С помощью
25 регулировочного вентиля регулировать поток газа, входящего в устройство, потребляющее водород.

5. При необходимости погрузить аккумулятор в емкость с водой, и повышать ее температуру до того значения, при котором равновесное давление водорода в аккумуляторе будет больше или равно номинальному рабочему давлению водорода для устройства, потребляющего водород.

30 6. Повторить пункт 4.

II. Стадия поглощения водорода.

1. Определить температуру внешней среды, в которой находится аккумулятор.

2. Подсоединить аккумулятор к устройству, выделяющему водород, при помощи
35 газовой трубки и резьбовых соединений. Убедиться по кривой Вант-Гоффа для данного аккумулятора, что при данной температуре равновесное давление водорода в аккумуляторе не превышает номинального рабочего давления устройства, выделяющего водород (давление, которое выдерживают трубки и резьбовые соединения, должно заведомо превышать рабочее давление всех устройств и равновесное давление внутри аккумулятора во всем диапазоне его рабочих температур).

40 3. Открыть запорный вентиль аккумулятора.

4. С помощью регулировочного вентиля регулировать поток газа, входящего в аккумулятор.

5. При необходимости погрузить аккумулятор в емкость с водой, и поддерживать ее температуру на том значении, при котором равновесное давление водорода в аккумуляторе не превышает номинальное рабочее давление водорода для устройства,
45 выделяющего водород.

6. Повторить пункт 4.

(57) Формула полезной модели

1. Металлогидридный аккумулятор водорода, представляющий собой цилиндрический стальной сосуд, содержащий частицы порошка водород-аккумулирующего материала, распределенные равномерно во внутреннем объеме сосуда, причем каждая частица имеет, по меньшей мере, один участок поверхности, соприкасающийся с газообразным водородом, и, по меньшей мере, один участок поверхности, соприкасающийся с другой частицей порошка водород-аккумулирующего материала.

2. Металлогидридный аккумулятор водорода по п. 1, отличающийся тем, что множество частиц порошка водород-аккумулирующего материала равномерно перемешано с множеством объектов, представляющих собой частицы порошка меди, причем каждая частица порошка водород-аккумулирующего материала имеет, по меньшей мере, один участок поверхности, контактирующий с газообразным водородом, и, по меньшей мере, один участок поверхности, контактирующий с медным элементом.

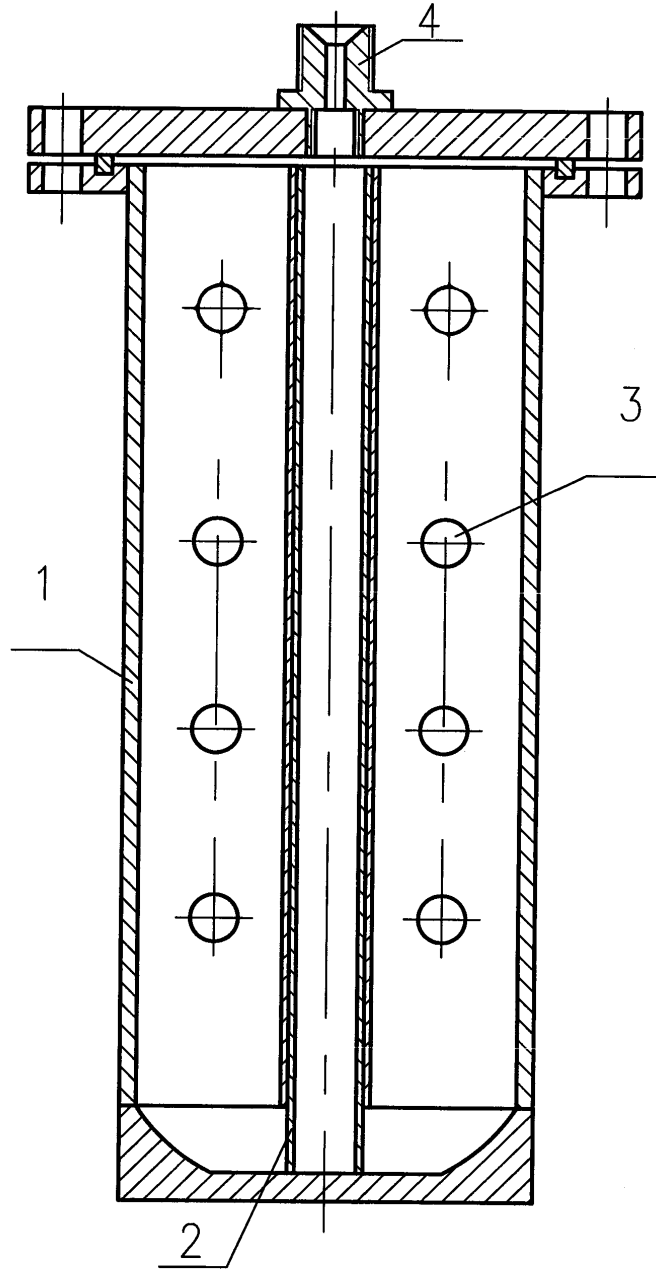
3. Металлогидридный аккумулятор водорода по п. 1, отличающийся тем, что в его внутреннее пространство введены протяженные элементы из губчатой меди (пеномедь) таким образом, чтобы частицы порошка водород-аккумулирующего материала равномерно заполняли все поры протяженных элементов из губчатой меди, при этом элементы из губчатой меди плотно соприкасаются с внутренней поверхностью стальных стенок сосуда.

4. Металлогидридный аккумулятор водорода по п. 2, отличающийся тем, что в его внутреннее пространство введены протяженные элементы из медной ваты (мотки из тонких медных проволок), таким образом, чтобы частицы порошка водород-аккумулирующего материала, равномерно перемешанные с частицами порошка меди, равномерно заполняли все поры протяженных элементов из губчатой меди, при этом элементы из губчатой меди плотно соприкасаются с внутренней поверхностью стальных стенок резервуара.

5. Металлогидридный аккумулятор водорода по п. 1, отличающийся тем, что в его внутреннее пространство интегрированы тонкие литые медные протяженные объекты (диски, и/или стержни, и/или плоские ребра) таким образом, что в его внутреннем пространстве найдется, по меньшей мере, один путь, по всей своей длине непрерывно проходящий через медные объекты и при этом связывающий диаметрально противоположные точки, лежащие на внутренней поверхности стального цилиндрического баллона.

1

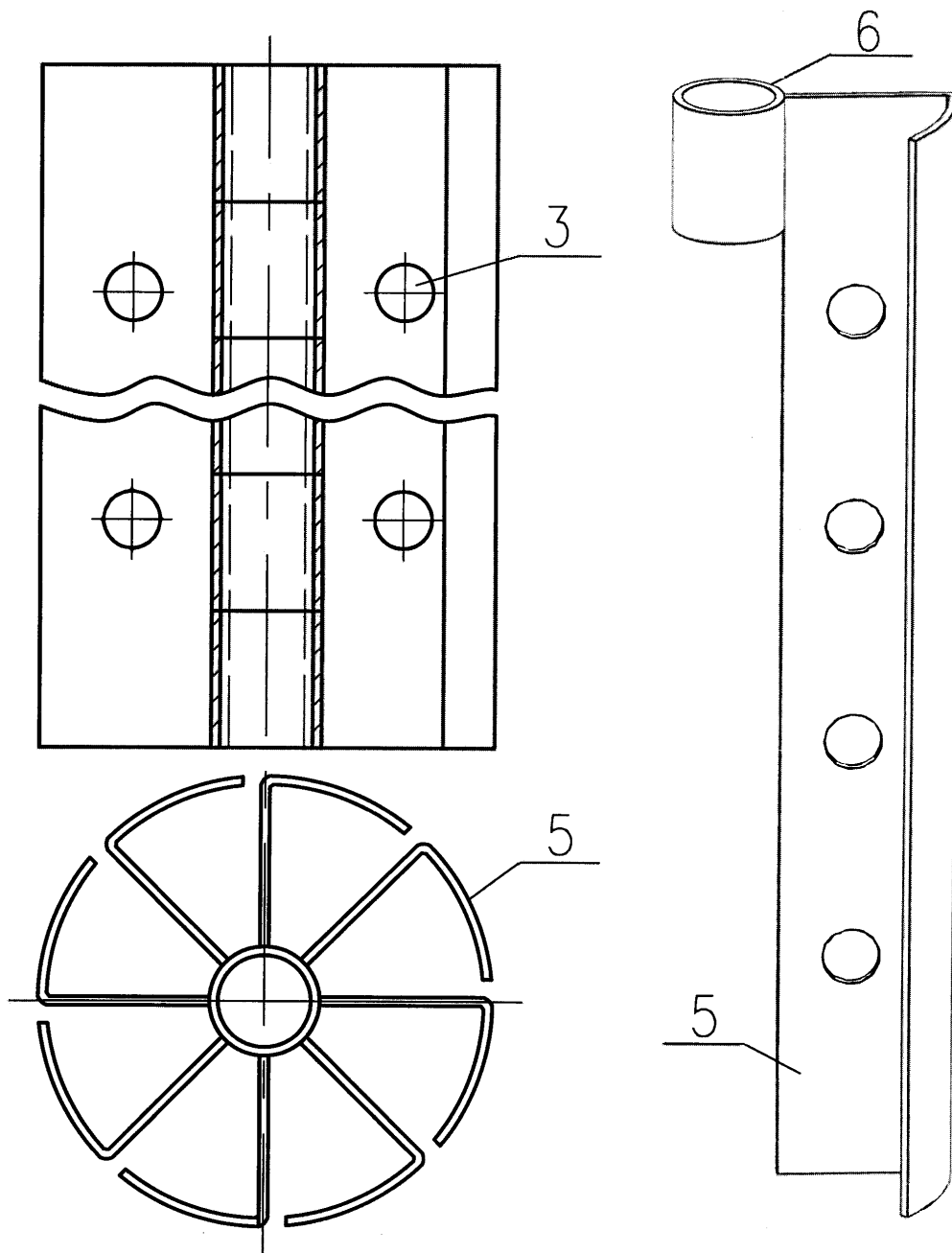
Металлогидридный аккумулятор
водорода многократного действия с
улучшенным теплообменом



Фиг. 1

2

Металлогидридный аккумулятор
водорода многократного действия с
улучшенным теплообменом



Фиг. 2