

(19)



(11)

EP 2 005 057 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.10.2018 Patentblatt 2018/42

(21) Anmeldenummer: **07723913.5**

(22) Anmeldetag: **03.04.2007**

(51) Int Cl.:
F17C 13/02 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/002972

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/115734 (18.10.2007 Gazette 2007/42)

(54) VERFAHREN ZUM BEFÜLLEN MINDESTENS EINES DRUCKGASBEHÄLTERS MIT MINDESTENS EINEM GAS

METHOD FOR FILLING AT LEAST ONE COMPRESSED GAS TANK WITH AT LEAST ONE GAS

PROCEDE DE REMPLISSAGE D'AU MOINS UN RECIPIENT A GAZ SOUS PRESSION PAR AU MOINS UN GAZ

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **07.04.2006 DE 102006016554**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.12.2008 Patentblatt 2008/52

(73) Patentinhaber: **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE 75007 Paris (FR)**

(72) Erfinder:

• **PONGRAZ, Johann
47259 Duisburg (DE)**

- **KLEBE, Ulrich
47647 Kerken (DE)**
- **KUNKEL, Randolph
47055 Duisburg (DE)**

(74) Vertreter: **KNH Patentanwälte Neumann Heine Taruttis PartG mbB
Postfach 10 33 63
40024 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 1 494 001 EP-A2- 0 908 665
EP-A2- 0 916 891 WO-A-01/14771
WO-A-02/12781 DE-A1- 10 360 001
US-A- 5 197 710 US-A1- 2001 029 979
US-B1- 6 257 000**

EP 2 005 057 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Befüllen mindestens eines Druckgasbehälters mit mindestens einem Gas Ein dazu geeignetes Zwischenstück zum Verbinden mit einer Öffnung eines Druckgasbehälters und eine entsprechende Druckgasflaschenarmatur werden beschrieben. Gemäß der Erfindung ist es insbesondere möglich, Mischungen von Gasen herzustellen, deren Verhältnisse hochpräzise eingestellt werden können.

[0002] Aus dem Stand der Technik EP 0 908 665 A2 ist ein Verfahren zum Mischen von Gasen bekannt, bei dem neben dem zu befüllenden Druckgasbehälter ein Referenzgasbehälter befüllt wird. Der Referenzgasbehälter weist eine oder mehrere zusätzliche Bohrungen in der Hülle des Druckgasbehälters auf, durch die Messfühler in den Referenzdruckgasbehälter eingebracht werden können. Anhand der Messwerte dieser Messfühler wird die Befüllung entsprechend gesteuert. Die zu füllenden Druckgasbehälter und der Referenzdruckgasbehälter stehen dabei in strömungstechnischer Verbindung und werden parallel zueinander befüllt, so dass im Referenzdruckgasbehälter im wesentlichen die gleichen Bedingungen vorliegen wie im zu befüllenden Druckgasbehälter.

[0003] Dieses aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren hat den Nachteil, dass es sich bei dem Referenzdruckgasbehälter um einen speziellen Referenzdruckgasbehälter handelt, der hergestellt werden muss, indem zusätzliche Bohrungen in den Behälter eingebracht werden und für den eine sicherheitstechnische Überprüfung stattfinden muss. Diese Prüfung muss insbesondere für jeden einzelnen Referenzdruckgasbehälter erfolgen. Solche speziellen Referenzdruckgasbehälter können unter Umständen auch nicht gemeinsam mit den zu füllenden Behältern vorbehandelt werden.

[0004] Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein entsprechendes Befüllungsverfahren bereitzustellen, bei dem als Referenzdruckgasbehälter ein üblicher Druckgasbehälter Verwendung finden kann. Weiterhin soll ein entsprechendes Zwischenstück angegeben werden, welches dies ermöglicht.

[0005] Diese Aufgaben werden gelöst mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1. Die abhängigen Ansprüche sind auf vorteilhafte Weiterbildungen gerichtet.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Befüllen mindestens eines Druckgasbehälters mit mindestens einem Gas, wobei ein Referenzdruckgasbehälter ausgebildet ist, in dem eine Messung mindestens einer für den Zustand in dem Referenzdruckgasbehälter relevanten Messgröße erfolgen kann, wobei Druckgasbehälter und Referenzdruckgasbehälter zumindest teilweise in strömungstechnischer Verbindung stehen, wobei jeder Druckgasbehälter und der Referenzdruckgasbehälter jeweils eine Öffnung aufweisen, durch die ein Gas einfüll-

und entnehmbar ist, wobei in einem Befüllvorgang mindestens ein Gas durch die Öffnung in den mindestens einen Druckgasbehälter und zumindest zeitweise in den Referenzdruckgasbehälter gefüllt wird, zeichnet sich dadurch aus, dass ein Messfühler durch die Öffnung in den Referenzdruckgasbehälter eingebracht wird und mit diesem Messfühler zumindest während eines Teils des Befüllvorgangs mindestens eine Messgröße gemessen wird.

[0007] Erfindungsgemäß zeichnet sich der Referenzdruckgasbehälter dadurch aus, dass es ein üblicher Druckgasbehälter ohne zusätzliche Bohrungen als Referenzdruckgasbehälter Verwendung finden kann und insbesondere genau wie die zu befüllenden Druckgasbehälter lediglich eine Öffnung aufweist, durch die üblicherweise Gas eingefüllt und entnommen wird. Insbesondere handelt es sich bei dem Referenzdruckgasbehälter und den zu befüllenden Druckgasbehältern um Druckgasflaschen, die je nach Ausführung Drücken von z. B. bis zu 200 bar oder sogar 300 bar oder mehr standhalten können und wie sie in verschiedenen Volumina handelsüblich sind. Stehen zwei Elemente in einer strömungstechnischen Verbindung, so bedeutet dies, dass ein Gas von dem einen Element zu dem anderen strömen kann, ohne durch beispielsweise Wände oder ähnliches gehindert zu werden. Unter einem Messfühler wird beispielsweise ein aktiver oder passiver Sensor verstanden. Der aktive Sensor muss hierbei aktiv betrieben werden, beispielsweise mit Strom versorgt werden oder umfasst elektronische Geräte zur Auswertung der Messungen, während der passive Sensor lediglich eine Größe zur Verfügung stellt, die Rückschlüsse auf die zu messende Messgröße zulässt. Ein passiver Sensor ist beispielsweise ein Thermowiderstand oder ein Fotowiderstand. Ein aktiver Sensor ist beispielsweise ein so genanntes "Lab on a Chip", bei dem eine vollständige analytische Ausrüstung im Miniaturmaßstab ausgebildet ist und an dem die Messergebnisse abnehmbar sind.

[0008] Bevorzugt ist hierbei eine Ausgestaltung, bei der der Messfühler ein hochpräziser Messfühler, insbesondere ein hochpräziser Drucksensor ist. Bevorzugt liegt hier ein Drucksensor mit einer Genauigkeit von < 0,5 bis 0,1% vor, insbesondere ein Niederdrucksensor mit Messbereichen von 0 bis 10 bar absolut, bevorzugt 0 bis 5 bar absolut, insbesondere von 0 bis 2 bar absolut. Dieser kann besonders vorteilhaft für ein hochpräzises Zudosieren von Gas, insbesondere im Rahmen des Erstellens einer Gasmischung eingesetzt werden.

[0009] Bevorzugt ist eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem zunächst mindestens eine erste Komponente bis zu einem vorgebbaren ersten Druck, der über einen entsprechend als Niederdrucksensor ausgebildeten Messfühler überwacht wird, eingefüllt wird. Daran anschließend kann im Bedarfsfall mindestens eine weitere Komponente drucküberwacht eingefüllt werden. Die letzte Komponente, bevorzugt die Gaskomponente mit dem größten Anteil an der Gesamtmasse, wird bevorzugt gravimetrisch, das heißt über

eine Kontrolle des eingefüllten Gewichtes, zugemischt. Dies kann bei Drücken bis zu 100 bar, bevorzugt bis zu 200 bar, besonders bevorzugt bis zu 300 bar erfolgen. So lassen sich hochpräzise Gasmischungen mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% bis zu viermal schneller als bei üblichen gravimetrischen Füllverfahren erfolgen.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Befüllen mehrerer Druckgasbehälter wie beispielsweise von zwei bis zwölf oder sogar mehr Druckgasbehältern. Insbesondere kann hierbei nicht nur ein einziges Gas in die Druckgasbehälter gefüllt werden, sondern auch zwei oder mehr Gase oder Gasmischungen nacheinander. So können beispielsweise hochpräzise Mischungen mehrerer Gase hergestellt werden. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren dazu, Mischungen von zweien oder mehreren Gasen herzustellen, bei denen ein oder mehrere Gase nur einen sehr geringen Partialdruck in der endgültigen Mischung aufweisen. So kann beispielsweise eine Komponente einen Partialdruck von nur wenigen Millibar aufweisen, während die andere Komponente einen Druck von 100 bar oder mehr aufweisen kann. Insbesondere ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft, dass Referenzdruckbehälter und zu befüllende Druckgasbehälter die gleichen strömungsmechanischen Leitwerte aufweisen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sich die Ventilquerschnitte inklusive der Rohrquerschnitte der Zuleitungen nicht oder nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

[0011] Erfindungsgemäß wird mit dem Messfühler zumindest während eines Teils des Befüllvorgangs mindestens eine Messgröße gemessen. Dies bedeutet insbesondere beim Einfüllen von mehreren Gasen, dass die Messgröße nicht notwendigerweise beim Füllen jeder einzelnen Komponenten gemessen wird. So kann beispielsweise bei Herstellung eines Gemisches aus zwei Gasarten nur bei der Befüllung einer der beiden Gasarten gemessen werden.

[0012] Durch die zumindest zeitweise vorliegende strömungstechnische Verbindung zwischen zu befüllendem Druckgasbehälter und Referenzdruckgasbehälter ist beispielsweise dann, wenn die Messgröße der Druck ist, neben dem Druck im Referenzgasbehälter gleichzeitig auch der Druck in dem oder den zu befüllenden Druckgasbehältern bekannt. Mit hochpräzisen Druckmessfühlern, insbesondere kapazitiven Drucksensoren, die insbesondere für Drücke von weniger als einem bar, bevorzugt weniger als einem halben bar oder auch von 250 Millibar oder weniger kann folglich genau bestimmt werden, was für Drücke in den zu befüllenden Druckgasbehältern anliegen. Durch die bekannten Drücke in den Druckgasbehältern ist aber auch die Gasmenge in diesen Behältern bekannt. Insbesondere dann, wenn Gasgemische hergestellt werden, in denen eine Gaskomponente nur einen sehr kleinen Anteil beispielsweise im Bereich weniger Prozent, unter einem Prozent oder sogar im Bereich von einigen ppm (Teilen pro Million, parts per million) oder sogar von einigen ppb (Teilen pro Mil-

liarde, parts per billion) aufweist, ist dies von Vorteil, da sich kleine Drücke sehr genau bestimmen lassen. Beispielsweise kann dies über kapazitive Druckmesssysteme erfolgen. Im Gegensatz dazu ist eine genaue Messung beispielsweise über gravimetrische Methoden bei sehr kleinen Anteilen nur mit größeren Mengen möglich, so dass hier entweder ein großer Fehler bei der Erstellung der Gasgemische in Kauf genommen wird oder eine sehr große Gasmenge erstellt werden muss, die dann anschließend verdünnt werden muss. Diese letztere Methode benötigt eine Vielzahl großvolumiger Zwischenbehälter in denen diese einzelnen Gasgemische gespeichert werden. Dies bedingt einen hohen apparativen Aufwand und ist mit hohen Kosten verbunden, wenn auf diese Art und Weise hochpräzise Gasgemische hergestellt werden sollen, was durch die vorliegende Erfindung vermieden werden kann.

[0013] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Messgröße mindestens eine der folgenden Größen:

- i) einen Druck in dem Referenzdruckgasbehälter;
- ii) eine Temperatur in dem Referenzdruckgasbehälter;
- iii) eine chemische Zusammensetzung eines Gases im Referenzdruckgasbehälter; und
- iv) einen Feuchtigkeitsgehalt in dem Referenzdruckgasbehälter.

[0014] Durch die Messung des Druckes in dem Referenzdruckgasbehälter ist gleichzeitig dann, wenn alle zu befüllenden Druckgasbehälter in strömungstechnischer Verbindung mit dem Referenzdruckgasbehälter stehen, der Druck in jedem Druckgasbehälter bekannt. Aufgrund des Druckes lässt sich anhand der relevanten Gaszustandsgleichung auch auf die entsprechende Menge des Gases schließen. Weisen der Referenzdruckgasbehälter und der zu befüllende Druckgasbehälter identische Volumina auf, so liegt in beiden Behältern bei gleichem Druck auch die identische Menge an Gas vor. Insbesondere bei kleinen Drücken kann hier von einem idealen Gas ausgegangen werden, welches dem idealen Gasgesetz folgt.

[0015] Die Messung der Temperatur in dem Referenzdruckgasbehälter ermöglicht noch genauere Bestimmungen der Gasmenge insbesondere in Verbindung mit einer Druckmessung, da aufgrund der Temperatur die entsprechenden Gaszustandsgleichungen noch genauer ausgewertet werden können. Die Messung der chemischen Zusammensetzung eines Gases im Referenzdruckgasbehälter kann weiterhin zur Überprüfung des einzustellenden Gasgemisches eingesetzt werden und kann andererseits auch dazu dienen, Verunreinigungen im Druckgasbehälter und/oder im einströmenden Gas festzustellen. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung kann durch entsprechende analytische Messfühler erfolgen, beispielsweise durch so genannte "Lab on a Chip"-Vorrichtungen. Der Feuchtigkeitsgehalt in

dem Referenzdruckgasbehälter kann beispielsweise dann relevant sein, wenn Gase oder Gasgemische eingefüllt werden, die mit Wasser reagieren. So ist beispielsweise der Feuchtigkeitsgehalt relevant und kritisch wenn ein Stickstoffmonoxid umfassendes Gas in den oder die Druckgasbehälter eingefüllt wird. Alternativ oder zusätzlich ist auch eine Probenentnahme aus dem Referenzdruckgasbehälter möglich, wobei eine kleine Menge an Gas entnommen und extern analysiert wird. Dies kann beispielsweise eine massenspektrometrische, Spektralanalyse, FTIR, GC und eine NMR-Analyse oder eine andere Analyse sein.

[0016] Besonders bevorzugt ist es in diesem Zusammenhang, wenn der Messfühler ein kapazitiver Druckmessfühler ist.

[0017] Solche kapazitiven Druckmessfühler messen den lokal an diesem anliegenden Druck durch eine Messung der elektrischen Kapazität eines Kondensators. Diese Messfühler, die beispielsweise unter dem Namen Compact Capacitance Diaphragm Gauge von den Firmen Pfeiffer oder Alcatel, unter dem Namen Capacitron von der Firma Leybold und unter dem Namen Barocel 600-659 von der Firma BOC Edwards vertrieben werden, erlauben eine hochpräzise Messung des Druckes gerade bei kleinen Drücken. Unter einem kleinen Druck wird hier insbesondere ein Druck unterhalb des Atmosphärendrucks oder in der Nähe des Atmosphärendrucks verstanden, beispielsweise im Bereich von 10^{-3} mbar bis hin zu 10 bar. Kapazitive Druckmessfühler haben insbesondere auch den Vorteil, dass sie den Druck verschiedenster Gasarten messen können, also unabhängig von der Gasart arbeiten. Der Messwert eines solchen kapazitiven Druckmessfühlers ist also unabhängig von der Gasart, so dass insbesondere ohne weitere Korrekturen die Messwerte desselben Druckmessfühlers für die Befüllung mit unterschiedlichen Gasarten verwendet werden können.

[0018] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfmdungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Befüllvorgang mehrstufig.

[0019] Unter einer mehrstufigen Befüllung wird beispielsweise eine Befüllung verstanden, bei dem mindestens ein Druckplateau vorhanden ist. Unter einem Druckplateau wird hier eine Situation verstanden, bei dem während des Befüllvorgangs der Druck für einen gewissen Zeitraum im Wesentlichen konstant gehalten wird. Ein weiteres Beispiel eines mehrstufigen Befüllungsvorgangs ist ein Befüllungsvorgang, bei dem zunächst ein gewisser Partialdruck einer ersten Gaskomponente, beispielsweise Stickstoffmonoxid, und daran anschließend ein Partialdruck einer zweiten Gaskomponente, beispielsweise Stickstoff, in dem Druckgasbehälter erreicht wird. Insbesondere bei mehrstufigen Befüllungsvorgängen kann es vorteilhaft sein, vor oder zwischen den Stufen eine zumindest teilweise Evakuierung des oder der Druckgasbehälter und/oder von Zuleitungen zu den Druckgasbehältern vorzunehmen, um Verunreinigungen zu verringern. Hierbei wird unter einer Evakuierung eine

Druckverminderung verstanden.

[0020] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfmdungsgemäßen Verfahrens wird der Befüllvorgang zumindest zeitweise in Abhängigkeit von der 5 Messgröße durchgeführt. D. h. dass in besonders vorteilhafter Weise die Messgröße zur Steuerung oder Regelung des Befüllvorgangs verwendet wird. Dies kann beispielsweise bedeuten, dass ein Gasventil, welches eine Verbindung zu einem Gasreservoir herstellt oder diese schließt, geöffnet wird, bis ein Druckmessfühler einen entsprechenden Druck anzeigt und nach Erreichen dieses Druckes das Ventil geschlossen wird. Dies kann beispielsweise auch bedeuten, dass der Befüllvorgang so vorgenommen wird, dass eine Temperatur im Referenzdruckgasbehälter und damit auch die Temperatur in dem oder den zu befüllenden Druckgasbehältern einen vorgebbaren Wert nicht übersteigt, dass also ein entsprechendes Zulaufventil geschlossen wird, wenn diese Temperatur erreicht wird und erst dann das Ventil wieder 10 geöffnet wird, wenn ein weiterer vorzgebender Druck unterschritten wird. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn Gase oder Gasgemische hergestellt werden, die oberhalb einer bestimmten Temperatur reaktiv sind. Die entsprechenden gemessenen Messgrößen 15 können auch zur Auslösung von Warnfunktionen verwendet werden. Beispielsweise kann dann, wenn ein oberhalb eines Grenzwertes liegender Feuchtigkeitsgehalt festgestellt wird und ein Gas gefüllt wird, welches mit Wasser reagiert, ein entsprechender Warnhinweis 20 ausgegeben werden, z. B. ein Warnsignal abgegeben werden. Alternativ oder zusätzlich ist es auch möglich den Befüllvorgang in diesem Fall abzubrechen.

[0021] Zur Durchführung der beschriebenen erfmdungsgemäßen Verfahren kann ein Zwischenstück eingesetzt werden, welches zum Verbinden mit einer Öffnung eines Druckgasbehälters dient. Das Zwischenstück umfasst einen ersten Anschluss zum Verbinden des Zwischenstücks mit einem Druckgasbehälter, einen zweiten Anschluss zum Verbinden des Zwischenstücks mit einem Ventilkopf und zeichnet sich dadurch aus, dass mindestens ein Messfühler ausgebildet ist, der zumindest mit dem ersten Anschluss in strömungstechnische Verbindung bringbar ist.

[0022] Unter einem Anschluss wird hier ein mechanischer Anschluss verstanden, mit welchem das Zwischenstück mit dem jeweiligen Element verbunden werden kann. Es kann sich hierbei beispielsweise um ein Gewinde handeln, welches mit einem Bauteil mit insbesondere einem korrespondierendes Gewinde aufweisenden Zapfen oder Konus verbindbar ist oder auch um einen korrespondierendes Gewinde aufweisenden Druckgasbehälter, wie dies bei Druckgasflaschen üblich ist. Unter einem Ventilkopf wird hier eine Einheit verstanden, wie sie üblicherweise auf Druckgasflaschen Verwendung findet. Es handelt sich hierbei um ein Ventilrad mittels dessen ein entsprechender Ventilkörper geöffnet und geschlossen werden kann und eine Druckmesseinheit, die den Druck in der Gasflasche anzeigt. Der Ven-

tilkopf kann ferner einen Druckminderer umfassen, mittels dessen der ggf. recht hohe im Druckgasbehälter vorliegende Druck auf niedrigere Drücke beispielsweise im Bereich von einem oder wenigen bar herabgemindert wird. Weiterhin umfasst der Ventilkopf einen Anschluss für eine Gasleitung, mittels derer Gas aus dem Druckgasbehälter entnommen werden kann. Insbesondere kann es sich bei einem Ventilkopf um ein Druckgasbehälterventil handeln.

[0023] Besonders bevorzugt ist mindestens ein Messfühler so ausgebildet, dass dieser durch den ersten Anschluss hindurchtritt. So kann gewährleistet werden, dass der Messfühler beim Verbinden des Zwischenstückes mit dem Druckgasbehälter in diesen hineinragt und so die Messgröße im Inneren des Druckgasbehälters misst. Beispielsweise ist es so möglich, dass ein entsprechender Temperaturmesskopf beispielsweise in Form eines Thermowiderstandes oder eines Thermoelementes durch den ersten Anschluss hindurchtritt und so beim Montieren des Zwischenstückes auf einen Druckgasbehälter die Temperatur im Inneren des Druckgasbehälters bestimmt werden kann. Das Zwischenstück erlaubt es insbesondere in besonders vorteilhafter Weise, dass die üblichen Ventilköpfe die zum Verbinden mit bzw. Entnehmen von Gas aus dem Druckgasbehälter bekannt sind, weiterverwendet werden können. Das Zwischenstück hat weiterhin den Vorteil, dass es nicht mehr notwendig ist, einen Referenzdruckgasbehälter auszubilden, der sich von üblichen Druckgasbehältern unterscheidet sondern dass ein üblicher Druckgasbehälter, beispielsweise eine Druckgasflasche, mit dem Zwischenstück als Referenzdruckgasbehälter Verwendung finden kann. Dies hat einen Kostenvorteil zur Folge. Weiterhin muss keine zusätzliche sicherheitstechnische Abnahme des Referenzdruckgasbehälters erfolgen. Vielmehr ist hier die ohnehin erfolgende sicherheitstechnische Abnahme des normalen Druckgasbehälters ausreichend. Weiterhin ist im Vergleich zu dem oben aus dem Stand der Technik bekannten System somit die Ausbildung eines Referenzdruckgasbehälters möglich, der auch hohen Drücken standhalten kann. Dies ist bei der aus dem Stand der Technik bekannten Lösung mit Bohrungen in den Seiten des Druckgasbehälters üblicherweise nicht der Fall. Somit können auch Messungen bei hohen Drücken im Inneren des Referenzdruckgasbehälters in vorteilhafter Weise durchgeführt werden.

[0024] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Zwischenstückes ist eine Lanze ausgebildet, die sich durch den ersten Anschluss hindurch erstreckt.

[0025] Unter einer Lanze wird hier ein sich länglich erstreckendes, bevorzugt metallisches Bauteil verstanden. Im montierten Zustand ragt die Lanze zumindest teilweise in den Druckgasbehälter hinein.

[0026] Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass mindestens einer der Messfühler an der Lanze, insbesondere im Bereich des Lanzenendes, angeordnet ist.

[0027] Insbesondere kann ein die Temperatur messender Messfühler an der Lanze angeordnet sein.

[0028] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des Zwischenstückes ist mindestens einer der folgenden Messfühler ausgebildet:

- 5 i) ein Messfühler zur Bestimmung des Drucks in dem Referenzdruckgasbehälter;
 - ii) ein Messfühler zur Bestimmung der Temperatur in dem Referenzdruckgasbehälter;
 - iii) ein Messfühler zur Bestimmung einer chemischen Zusammensetzung eines Gases im Referenzdruckgasbehälter; und
 - iv) ein Messfühler zur Bestimmung eines Feuchtigkeitsgehaltes in dem Referenzdruckgasbehälter.
- 15 **[0029]** Zur Druckmessung können insbesondere kapazitive Druckmessfühler eingesetzt werden oder piezoelektrische Druckmessfühler. Ein Messfühler zur Bestimmung der Temperatur umfasst insbesondere ein Thermoelement oder einen Thermowiderstand. Bei einem Thermowiderstand wird lediglich der Ohmsche Widerstand des Thermowiderstandes gemessen, der sich in Abhängigkeit von der am Thermowiderstand anliegenden Temperatur ändert. Bei einem Thermoelement wird beispielsweise eine Spannung an einen Thermowiderstand angelegt und ein fließender Strom gemessen und aus diesem der gerade anliegende Widerstand bestimmt. Aus diesem lässt sich dann auf die anliegende Temperatur schließen.
- 20 **[0030]** Ein Messfühler zur Bestimmung einer chemischen Zusammensetzung kann beispielsweise einen Messfühler zur Messung des Anteils einer bestimmten Komponente Gas umfassen. Dies kann beispielsweise eine Nernst-Sonde sein, deren eine Elektrode auf einer entsprechenden Referenz liegt. So kann der Feuchtigkeitsgehalt im Referenzdruckgasbehälter bestimmt werden.
- 25 **[0031]** Besonders bevorzugt ist eine Ausbildung des Zwischenstückes, bei dem ein kapazitiver Druckmessfühler ausgebildet ist.
- 30 **[0032]** Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Zwischenstückes ist mindestens ein Übertragungsmittel zur Übertragung zumindest eines Signals eines Messfühlers ausgebildet. Unter einem Übertragungsmittel wird in diesem Zusammenhang ein Mittel verstanden, mit dem Daten hin zu einem entsprechenden Empfänger übertragen kann. Hierbei kann die Übertragung sowohl drahtgebunden als auch drahtlos erfolgen. Entsprechend kann das Übertragungsmittel als Stecker oder Kupplung ausgebildet sein, an den ein Draht anschließbar ist, über welchen die entsprechende Messgröße oder durch den Messfühler generierte Signale an eine entsprechende Auswerteeinheit wie beispielsweise ein Messgerät oder ein Steuergerät übertragen werden. Gleichzeitig ist auch eine drahtlose Übertragung möglich, bevorzugt basierend auf elektromagnetischen Wellen, besonders bevorzugt basierend auf elektromagnetischen Wellen im Radiofrequenz- oder optischen Bereich. So kann in besonders vorteilhafter Wei-

se ein einziges Messgerät zur Überwachung einer Vielzahl von Messfühlern in verschiedenen Zwischenstücken eingesetzt werden, bei dem ein zentrales Messgerät mit einer Vielzahl von Messfühlern zusammenwirkt. Dies hat insbesondere den Vorteil, dass bei Beschädigung eines Zwischenstückes nur ein recht preiswertes Element auszutauschen ist, während die vergleichsweise teure Auswertungselektronik nicht im Zwischenstück untergebracht ist und nicht ausgetauscht werden muss. Beispielsweise kann so ein Thermoelement oder ein Thermowiderstand zur Messung der Temperatur über ein entsprechendes Kabel mit einem entsprechenden Ohmmeter, Voltmeter oder einem entsprechenden Auswerteelement verbunden werden.

[0033] Die im Rahmen dieser Erfindung für das erfindungsgemäße Verfahren offenbarten Details und Vorteile lassen sich auf das Zwischenstück übertragen und anwenden. Gleiches gilt für die im Rahmen der Beschreibung des er Zwischenstücks offenbarten Details und Vorteile, die sich in gleicher Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen und anwenden lassen. Das beschriebene Zwischenstück lässt sich in vorteilhafter Weise im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzen, in dem nämlich der Referenzdruckgasbehälter ein solches Zwischenstück aufweist.

[0034] Im Folgenden soll die Erfindung anhand der beigefügten Figuren näher erläutert werden, ohne dass die Erfindung auf die dort gezeigten Ausführungsbeispiele beschränkt wäre.

[0035] Es zeigen:

Fig. 1 schematisch ein Ausführungsbeispiel eines für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Zwischenstückes;

Fig. 2 einen mit einem solchen Zwischenstück ausgestatteten Druckgasbehälter in schematischer Form beim Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren; und

Fig. 3 schematisch ein weiteres Ausführungsbeispiel von mit geeigneten Zwischenstücken ausgestatteten Druckgasbehältern.

[0036] Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines Zwischenstückes 1 zum Verbinden mit einer Öffnung eines Druckgasbehälters umfassend einen ersten Anschluss 2 zum Verbinden des Zwischenstücks mit einem Druckgasbehälter, einen zweiten Anschluss 3 zum Verbinden des Zwischenstücks mit einem (nicht gezeigten) Ventilkopf, wobei ein Messfühler 4 zur Bestimmung der Temperatur und ein Messfühler 5 zur Bestimmung des Drucks ausgebildet sind. Der erste Anschluss 2 umfasst insbesondere einen mit einem Außengewinde versehenen Zapfen, dessen Gewinde mit dem Innengewinde einer entsprechenden Druckgasflasche kommuniziert. Der zweite Anschluss 3 weist insbesondere ein Innengewinde auf, welches im Wesentlichen dem Innengewinde ei-

ner Druckgasflasche entspricht, so dass an den zweiten Anschluss 3 ein üblicher Ventilkopf anschließbar ist. Der erste Anschluss 2 ist mit einer üblichen Druckgasflasche verbindbar so, dass der erste Anschluss 2 auf das entsprechende Innengewinde geschraubt wird, so dass der Messfühler 4 zur Bestimmung der Temperatur, welcher sich durch den ersten Anschluss 2 erstreckt, in das Innere des Druckgasbehälters ragt. Andere Ausführungen der Anschlüsse 2, 3 sind möglich.

[0037] Weiterhin weist das Zwischenstück 1 ein Übertragungsmittel 6 auf. Das Übertragungsmittel 6 ist im vorliegenden Ausführungsbeispiel ein Stecker, mittels welchem der Messfühler 4 zur Messung der Temperatur und/oder der Messfühler 5 zur Bestimmung des Druckes mit einer entsprechenden Messeinrichtung (nicht gezeigt) verbunden werden kann. Das Zwischenstück 1 kann in eine beliebige Druckgasflasche eingesetzt werden, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Referenzdruckgasbehälter eingesetzt werden kann. Insbesondere sei hier darauf verwiesen, dass in bevorzugter Weise das Zwischenstück 1 und insbesondere dessen Leitungen 7 so ausgebildet sind, dass diese ein möglichst kleines Volumen aufweisen. Dadurch kann gewährleistet werden, dass sich das Volumen des relevanten Referenzdruckgasbehälters nur geringfügig ändert, so dass hier höchstens solche Messfehler entstehen, die vom Betrag her vernachlässigbar sind.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun insbesondere unter Bezugnahme auf Fig. 2 detailliert beschrieben. Fig. 2 zeigt einen Druckgasbehälter 8, welcher gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren gefüllt wird. Parallel zum Druckgasbehälter 8 ist ein Referenzdruckgasbehälter 9 ausgebildet. Druckgasbehälter 8 und Referenzdruckgasbehälter 9 sind parallel mit einer Befüllungszuleitung 10 verbunden. Der Referenzdruckgasbehälter 9 ist grundsätzlich identisch zum Druckgasbehälter 8 ausgebildet. Der Druckgasbehälter 8 ist mit einem üblichen Ventilkopf 11 versehen. Der Ventilkopf 11 weist zwei Anschlüsse 12 auf, mittels derer der Ventilkopf 11 mit dem Druckgasbehälter 8 einerseits und der Befüllungsleitung 10 andererseits verbunden ist. Weiterhin umfasst der Ventilkopf 11 ein Ventil 13, mittels dem der Druckgasbehälter 8 in strömungstechnische Verbindung zur Befüllungsleitung 10 oder einer hier nicht gezeigten Entnahmleitung gebracht werden kann. Im Gegensatz zum Druckgasbehälter 8 weist der Referenzdruckgasbehälter 9 ein Zwischenstück 1 auf, welches in Fig. 1 im Detail gezeigt und oben beschrieben ist. Der zweite Anschluss 3 des Zwischenstücks 1 ist mit einem entsprechenden Ventilkopf 11 verbunden. Der Messfühler 4 zur Bestimmung der Temperatur ist hier an einer sich in den Referenzdruckgasbehälter 9 erstreckenden Lanze 17 angebracht.

[0039] Mittels der Messfühler 4, 5 lassen sich Messgrößen bestimmen wie die Temperatur und der Druck, die in dem Referenzdruckgasbehälter 9 vorliegen. Im Folgenden soll als Beispiel ein mehrstufiger Füllvorgang, nämlich die Herstellung eines zweikomponentigen Gas-

gemisches beschrieben werden, wobei das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf die Mischung zweikomponentiger Gasgemische beschränkt ist. Erfindungsgemäß können so Gemische aus beliebigen Anzahlen von Gaskomponenten hergestellt werden. Zu Beginn des Vorgangs werden der Druckgasbehälter 8 und der Referenzdruckgasbehälter 9 über die Befüllungsleitung 10 evakuiert, bis ein vorgebarer Maximaldruck bzw. Minimaldruck erreicht ist. Danach wird die erste Gaskomponente zugegeben. Dies ist bevorzugt die Gaskomponente, deren Anteil im fertigen Gemisch geringer ist, d. h. deren Partialdruck im fertigen Gemisch niedriger ist als der der anderen Komponente. Die Befüllung erfolgt bei geöffneten Ventilen 13, so dass die Gaskomponente durch die Befüllungsleitung 10 sowohl in den Druckgasbehälter 8 als auch in den Referenzdruckgasbehälter 9 strömen kann. Die Befüllungsleitung 10 wird geschlossen, wenn mittels des Messfühlers 5 zur Bestimmung des Druckes der zu erreichende Druck angezeigt wird. Danach wird die Befüllungsleitung 10 mit der anderen Gaskomponente bzw. mit einem diese enthaltenden Reservoir verbunden. Bei der zweiten Stufe der Befüllung ist es insbesondere möglich, durch eine Betätigung des entsprechenden Ventils 13 des mit dem zweiten Anschluss 3 verbundenen Ventilkopfes 11 den Referenzdruckgasbehälter 9 von der Befüllungsleitung 10 zu trennen. Hierauf erfolgt die Befüllung des Druckgasbehälters 8 mit einer zweiten Gaskomponente. So ist es beispielsweise möglich, die erste Gaskomponente bis zu einem Druck von 150 mbar zu füllen und daran anschließend die zweite Komponente bis zu einem Druck von 150 bar oder mehr zu füllen. Alternativ ist es auch möglich, dass während des gesamten Befüllungsvorgangs auch die Referenzdruckgasbehälter 9 mit der Befüllungsleitung 10 verbunden ist.

[0040] Nach Beendigung der Befüllung des Druckgasbehälters 8 wird dieser verschlossen und von der Befüllungsleitung 10 getrennt. Gleiches kann, mit dem Referenzdruckgasbehälter 9 geschehen. Der große Vorteil bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt darin, dass die Druckgasbehälter des Druckgasbehälters 8 und des Referenzdruckgasbehälters 9 identisch sind. Somit muss einerseits zur Herstellung des Referenzdruckgasbehälters 9 keinerlei bauliche Veränderung vorgenommen werden und andererseits kann jeder beliebige Druckgasbehälter als Referenzdruckgasbehälter eingesetzt werden. Darüber hinaus ist eine Ausgestaltung des Zwischenstückes 1 möglich, welche auf eine Vielzahl von Druckgasbehältern 9 passt. Dies ist dadurch bedingt, dass es eine große Vielzahl von unterschiedlichen Druckgasbehältern 8 unterschiedlicher Volumina gibt, die jedoch alle ein identisches Gewinde zum Verbinden mit einem entsprechenden Ventilkopf 11 aufweisen. Da der erste Anschluss 2 mit einem solchen Innengewinde kommuniziert ist es somit möglich ein einziges Zwischenstück für eine Vielzahl von unterschiedlichen Druckgasbehältern einzusetzen, um diese als Referenzdruckgasbehälter 9 zu verwenden. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, dass Messfühler 4, 5 oder die Lanze 17, die sich

durch den ersten Anschluss 2 hindurch in das Innere des Referenzdruckgasbehälters 9 erstrecken, möglichst kurz auszuführen, da dann ein Einsatz auch in kleinen Druckgasbehältern 8 möglich ist. Dies ist insbesondere dann nicht nachteilig, wenn eine Druckmessung im Niederdruckbereich durchgeführt wird, da sich im Niederdruckbereich die meisten Gase wie ideale Gase verhalten und keine Schichtungseffekte oder ähnliches zu erwarten sind.

[0041] Die Lanze 17 kann insbesondere als Steigrohr ausgebildet sein. In diesem Fall ist es vorteilhaft, dass die Messfühler 5 zur Bestimmung des Drucks über diese Lanze 17 mit dem Inneren des Referenzdruckgasbehälters 9 verbunden sind, während eine Evakuierung des

Referenzdruckgasbehälters 9 nicht über die Lanze 17, sondern neben der Lanze 17 her erfolgt. Dies beschleunigt den Evakuierungsvorgang des Referenzdruckgasbehälters 9.

[0042] Fig. 3 zeigt schematisch einen Abfüllstand, welcher zwei Referenzdruckgasbehälter 9 unterschiedlicher Größe zeigt. So ist es beispielsweise möglich einen der Referenzdruckgasbehälter 9 mit einer 10-Liter-Druckgasflasche zu verwirklichen, während der zweite Referenzdruckgasbehälter 9 ein Volumen von 40 Liter aufweist. Die Abfülleinrichtung weist weiterhin einen Anschluss 14 zum Anschluss einer üblichen Druckgasflasche zur Befüllung auf.

[0043] Weiterhin sind Ventile 15 ausgebildet, mittels derer jeder einzelne Referenzdruckgasbehälter 9 von der Befüllleitung 10 trennbar oder mit dieser strömungstechnisch verbindbar ist. Weiterhin ist ein Einlassventil 16 ausgebildet, mit dem die Befüllleitung 10 mit einem entsprechenden Gasreservoir und/oder einer entsprechenden Evakuierseinheit verbunden werden kann. Diese Ausgestaltung hat insbesondere den Vorteil, dass ohne einen der Referenzgasdruckbehälter 9 auszutauschen Druckgasbehälter 8 unterschiedlicher Größe gefüllt werden können.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt in vorteilhafter Weise die Herstellung von hochpräzisen Gasmischungen. Das Zwischenstück 1 kann dabei in besonders vorteilhafter Weise zur Bildung eines Referenzdruckgasbehälters 9 aus einem üblichen Druckgasbehälter 8 wie beispielsweise einer Druckgasflasche eingesetzt werden. Als Messfühler haben sich insbesondere Messfühler 4 zum Bestimmen der Temperatur und Messfühler 5 zum Bestimmen des Drucks und hier insbesondere kapazitive Druckaufnehmer als vorteilhaft erwiesen.

Bezugszeichenliste

[0045]

- | | | |
|----|---|--|
| 55 | 1 | Zwischenstück |
| | 2 | Erster Anschluss |
| | 3 | Zweiter Anschluss |
| | 4 | Messfühler zur Bestimmung der Temperatur |

- 5 Messfühler zur Bestimmung des Druckes
 6 Übertragungsmittel
 7 Leitung des Zwischenstücks
 8 Druckgasbehälter
 9 Referenzdruckgasbehälter
 10 Befüllungsleitung
 11 Ventilkopf
 12 Anschluss
 13 Ventil
 14 Anschluss
 15 Ventil
 16 Einlassventil
 17 Lanze

in Abhängigkeit von der Messgröße durchgeführt wird.

5 Claims

Patentansprüche

1. Verfahren zum Befüllen mindestens eines Druckgasbehälters (8) mit mindestens einem Gas, wobei ein Referenzdruckgasbehälter (9) ausgebildet ist, in dem eine Messung mindestens einer für den Zustand in dem Referenzdruckgasbehälter (9) relevanten Messgröße erfolgen kann, wobei Druckgasbehälter (8) und Referenzdruckgasbehälter (9) zumindest zeitweise in strömungstechnischer Verbindung stehen, wobei jeder Druckgasbehälter (8) und der Referenzdruckgasbehälter (9) je eine Öffnung aufweist, durch die ein Gas einfüll- und entnehmbar ist, wobei in einem Befüllvorgang mindestens ein Gas durch die Öffnung in den mindestens einen Druckgasbehälter (8) und zumindest zeitweise in den Referenzdruckgasbehälter (9) gefüllt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Messfühler (4, 5) durch die Öffnung in den Referenzdruckgasbehälter eingebracht wird und mit diesem Messfühler zumindest während eines Teils des Befüllvorgangs mindestens eine Messgröße gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Messgröße mindestens eine der folgenden Größen umfasst:

- i) einen Druck in dem Referenzdruckgasbehälter (9);
- ii) eine Temperatur in dem Referenzdruckgasbehälter (9);
- iii) eine chemische Zusammensetzung eines Gases im Referenzdruckgasbehälter (9); und
- iv) einen Feuchtigkeitsgehalt in dem Referenzdruckgasbehälter(9).

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Messfühler ein kapazitiver Druckmessfühler ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Befüllvorgang mehrstufig erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Befüllvorgang zumindest zeitweise

10 in Abhängigkeit von der Messgröße durchgeführt wird.

15

1. Method for filling at least one compressed gas tank (8) with at least one gas, wherein a reference compressed gas tank (9) is designed in which a measurement of at least one measurement variable which is relevant for the state in the reference compressed gas tank (9) can be carried out, wherein compressed gas tank (8) and reference compressed gas tank (9) are connected for flow purposes at least at times, wherein each compressed gas tank (8) and the reference compressed gas tank (9) each have an opening through which a gas can be introduced and removed, wherein at least one gas is introduced during a filling process through the opening into the at least one compressed gas tank (8) and at least at times into the reference compressed gas tank (9), **characterised in that** a measurement sensor (4, 5) is introduced through the opening into the reference compressed gas tank, and this measurement sensor is used to measure at least one measurement variable at least during a part of the filling process.

20

2. Method according to claim 1, in which the measurement variable comprises at least one of the following variables:

30

- i) a pressure in the reference compressed gas tank (9);
- ii) a temperature in the reference compressed gas tank (9);
- iii) a chemical composition of a gas in the reference compressed gas tank (9); and
- iv) a moisture content in the reference compressed gas tank (9).

35

3. Method according to claim 1 or 2, in which the measurement sensor is a capacitive pressure measurement sensor.

40

4. Method according to any of the preceding claims, in which the filling process comprises a plurality of steps.

45

5. Method according to any of the preceding claims, in which the filling process is carried out at least at times as a function of the measurement variable.

55 Revendications

1. Procédé de remplissage d'au moins un récipient de gaz sous pression (8) avec au moins un gaz, dans lequel on aménage un récipient de gaz sous pres-

sion de référence (9) dans lequel une mesure d'au moins une grandeur de mesure pertinente pour l'état dans le récipient de gaz sous pression de référence (9) peut se faire, dans lequel le récipient de gaz sous pression (8) et le récipient de gaz sous pression de référence (9) sont en communication fluidique technique au moins par moments, dans lequel chaque récipient de gaz sous pression (8) et le récipient de gaz sous pression de référence (9) présentent chacun une ouverture à travers laquelle un gaz peut être introduit et retiré, dans lequel, dans une opération de remplissage, au moins un gaz est introduit à travers l'ouverture dans le au moins un récipient de gaz sous pression (8) et au moins par moments dans le récipient de gaz sous pression de référence (9), **caractérisé en ce qu'un capteur (4, 5) est inséré à travers l'ouverture dans le récipient de gaz sous pression de référence et au moins une grandeur de mesure est mesurée avec ce capteur au moins au cours d'une partie de l'opération de remplissage.**

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la grandeur de mesure comprend au moins une des grandeurs suivantes :

25

- i) une pression dans le récipient de gaz sous pression de référence (9) ;
- ii) une température dans le récipient de gaz sous pression de référence (9) ;
- iii) une composition chimique d'un gaz dans le récipient de gaz sous pression de référence (9) ; et
- iv) une teneur en humidité dans le récipient de gaz sous pression de référence (9).

- 35
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le capteur est un capteur de pression capacitif.
 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'opération de remplissage se fait en plusieurs étapes.
 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'opération de remplissage est réalisée au moins par moments en fonction de la grandeur de mesure.

40

45

50

55

FIG. 1

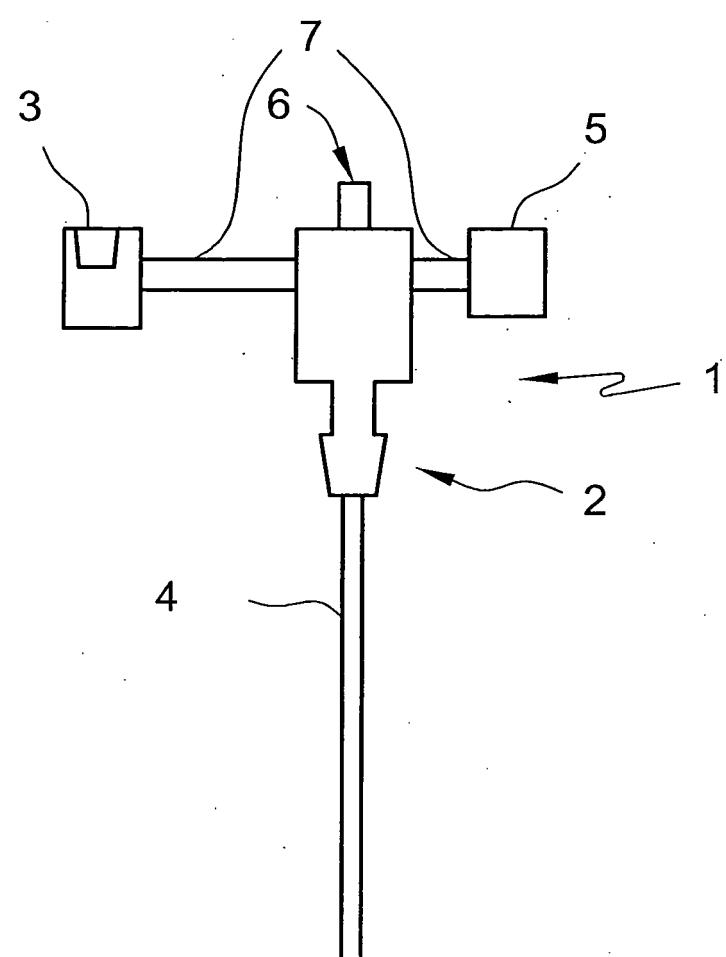


FIG. 2

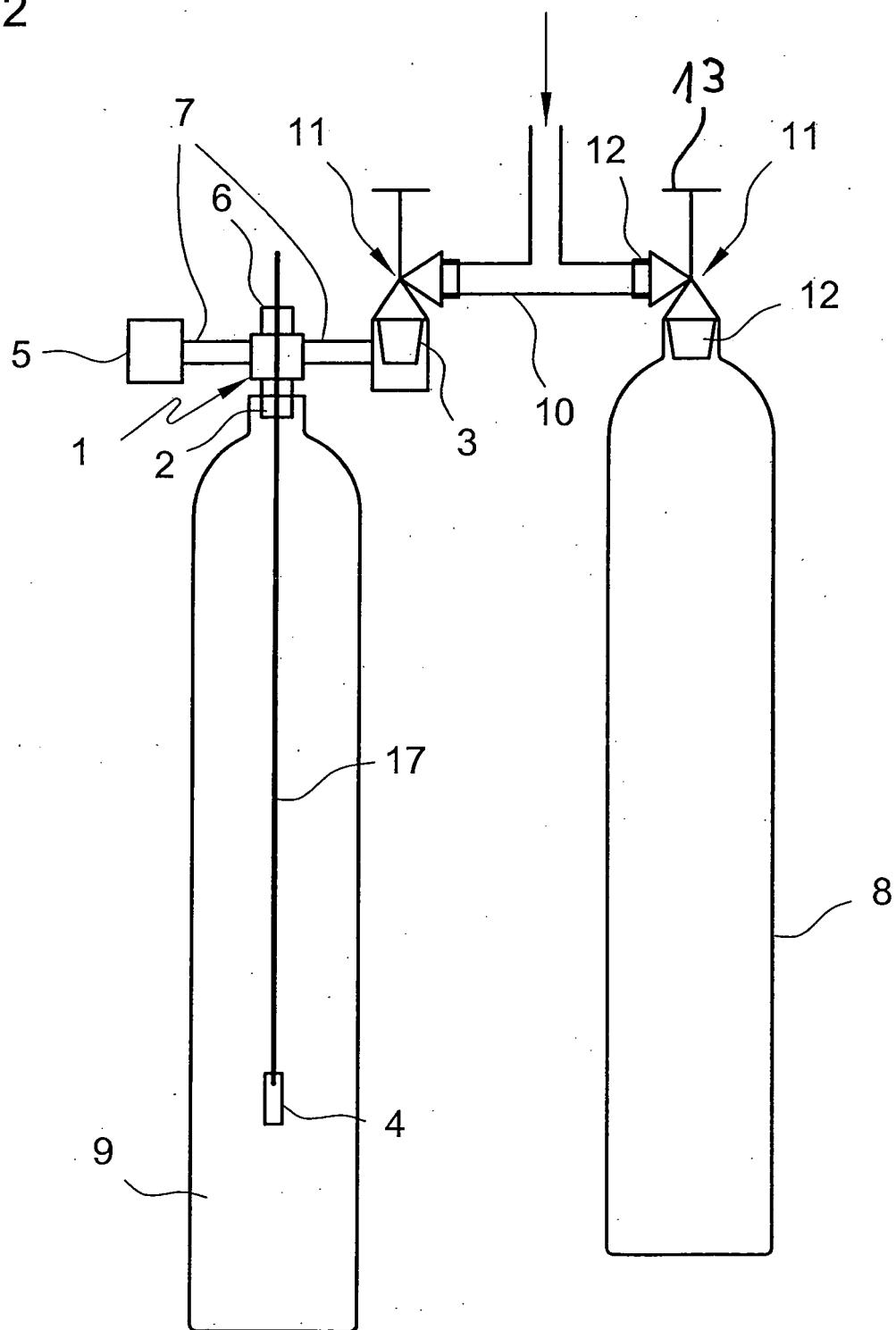
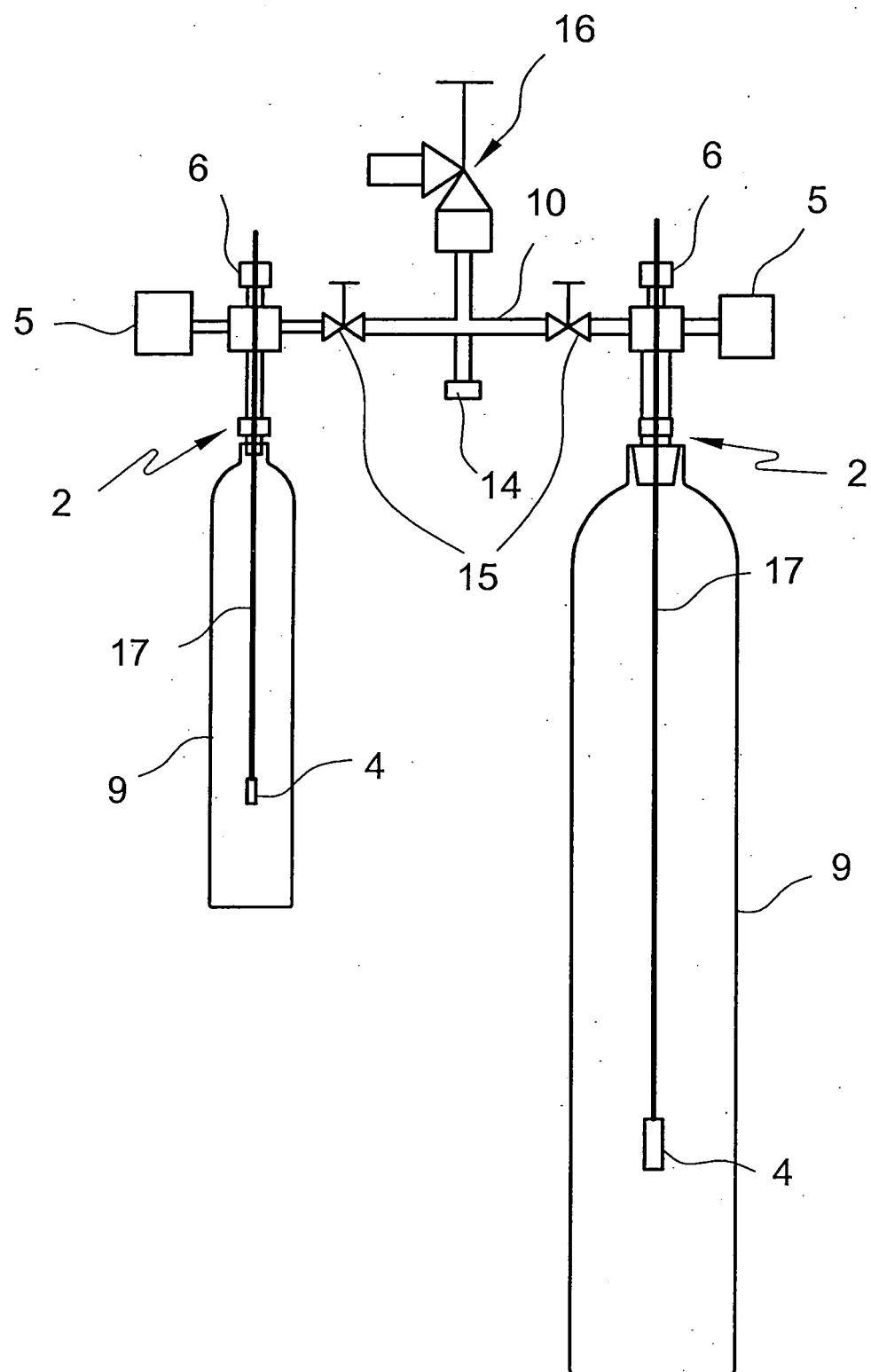


FIG. 3



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0908665 A2 [0002]