



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C25B 1/02, 9/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/45172</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. September 1999 (10.09.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01325</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. März 1999 (01.03.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 08 411.0 1. März 1998 (01.03.98) DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: RENNEBECK, Klaus [DE/DE]; Blumenstrasse 16, D-73240 Wendlingen (DE).</p> <p>(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR OBTAINING SYNTHESIS GAS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR GEWINNUNG VON SYNTHESEGAS</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to a method for obtaining synthesis gas by means of electrolysis, whereby the electrolysis is carried out by utilizing textile micro-hollow fibers (1) used as solid electrolytes. The inner and outer surfaces of said fibers support the anodes (2) or cathodes (3). A device suited for carrying out the method comprises a plurality of stacked textile micro-hollow fibers (1) used as solid electrolytes whose inner and outer surfaces support the anodes (2) or cathodes (3), whereby the ends of the micro-hollow fibers are bound in a frame in a dimensionally stable manner.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas durch Elektrolyse, wobei die Elektrolyse unter Verwendung von textilen Mikrohohlfasern (1) als Feststoffelektrolyten, deren Innen- und Außenoberflächen die Anoden (2) bzw. Kathoden (3) tragen, durchgeführt wird. Eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung weist eine Vielzahl von gestapelten textilen Mikrohohlfasern (1) als Feststoffelektrolyten, deren Innen- und Außenoberflächen die Anoden (2) bzw. Kathoden (3) tragen, auf, wobei die Enden der Mikrohohlfasern in einem Rahmen formstabil gebunden sind.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung von Synthesegas.

Im Zuge der fortschreitenden Entwicklung von Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie besteht eine erhöhte Nachfrage an wasserstoffhaltigen Brennstoffen für die Brennstoffzellenreaktion. Diese Brennstoffe können entweder Wasserstoffgas oder aber
10 eine wasserstoffhaltige Verbindung, wie z.B. Methylalkohol, der direkt oder nach einem vorgeschalteten Gasreformierungsprozess in die Brennstoffzelle eingeleitet wird, sein. Insbesondere bei der Verwendung von Brennstoffzellen für elektrisch betriebene Kraftfahrzeuge ist es von Vorteil, wenn der Brennstoff direkt innerhalb des Fahrzeuges zur
15 Verfügung gestellt werden kann. Ein mögliches Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff als Brennstoff oder als Ausgangsprodukt für die Erzeugung eines wasserstoffhaltigen Brennstoffes stellt beispielsweise die an sich bekannte Synthesegask Gewinnung aus den Stoffen CO_2 und H_2O dar. Gegenwärtig erfolgt die Synthesegask Gewinnung im Hochdruck-
elektrolyseverfahren bei etwa 1000°C in größeren Anlagen.

20

Das Prinzip einer solchen Synthesegask Gewinnung ist beispielsweise in dem Artikel „Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus atmosphärischem Kohlendioxid“ von M. Specht und A. Bandi, erschienen in „Themen 94/95“ des Forschungsverbundes Sonnenenergie, beschrieben. Gemäß dieser Druckschrift wird ein Rohrreaktor für die
25 Synthesegaskherstellung verwendet. Für den Einsatz in Kraftfahrzeugen wird jedoch ein Verfahren benötigt, das bei möglichst geringem Raumbedarf eine hocheffiziente Synthesegaskausbeute ermöglicht.

Es ist demzufolge die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine
30 Vorrichtung anzugeben, die die Erzeugung von Synthesegask bei geringem Raumbedarf, z.B. direkt an Bord eines Kraftfahrzeuges, ermöglichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Verfahren nach Anspruch 1 sowie die Vorrichtung nach Anspruch 12 gelöst.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Synthesegasgewinnung durch Elektrolyse wird
5 die Elektrolyse unter Verwendung von textilen Mikrohohlfasern als Feststoffelektrolyten, deren Innen- und Außenoberflächen die Anoden bzw. Kathoden tragen, durchgeführt.

Die Verwendung von textilen Mikrohohlfasern als Feststoffelektrolyten hat den Vorteil, daß für die Elektrolysereaktion nur wenig Raum bei gleichzeitig großer Elektroden-
10 oberfläche benötigt wird. Unter textilen Fasern werden im allgemeinen solche Fasern verstanden, die sich textil verarbeiten lassen. Solche Fasern weisen eine im Vergleich zu ihrem Querschnitt große Länge sowie eine ausreichende Festigkeit und Biegsamkeit auf. Aufgrund der geringen Durchmesser und der entsprechend kleinen Wandstärken dieser Fasern findet die Diffusion durch die Hohlfasern im Vergleich zu den Rohrreaktoren des
15 Standes der Technik in äußerst kurzer Zeit statt. Für die Verwendung der Mikrohohlfasern in dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen diese äußerst homogen bezüglich ihrer Abmessungen sein, um einen einheitlichen Reaktionsverlauf sicherzustellen. Aus diesem Grund sollten die Schwankungen von Wandstärke und Außendurchmesser der Mikrohohlfasern nicht mehr als jeweils etwa +/- 10%, insbesondere nicht mehr als jeweils
20 etwa +/- 8% betragen. Besonders bevorzugt sind solche Mikrohohlfasern, bei denen diese Schwankungen jeweils unter +/- 6% liegen.

Die Herstellung derartiger Mikrohohlfasern ist beispielsweise in der EP-A-0 874 788 desselben Anmelders beschrieben. Die Mikrohohlfasern lassen sich mit sehr geringen
25 Wandstärken von etwa 0,01 bis 15 µm und Außendurchmessern von bis herab zu 0,5 bis 35 µm herstellen. Aufgrund der geringen Abmessungen weisen solche Mikrohohlfasern textile Eigenschaften auf, d.h. sie lassen sich insbesondere leicht biegen, ohne zu zerbrechen. Durch das in der EP-A-0 874 788 beschriebene Herstellungsverfahren können die Mikrohohlfasern mit hochgenauen Abmessungen erzeugt werden, wobei die Schwankungsbreite von Wandstärke und Außendurchmesser nicht mehr als etwa +/- 6% beträgt.
30 Die Präzision der Einhaltung der Größen des Durchmessers und insbesondere der

Wandstärke gewährleistet einen homogenen Reaktionsverlauf über die gesamte Länge der Hohlfaser.

Alternativ dazu ist es möglich, die benötigten Hohlfasern aus planaren glatten oder
5 strukturierten plastischen bipolaren Elektrolytfolien herzustellen, welche zu Halmen gerollt
oder zu Wendel- bzw. Spiralröhrchen gewickelt werden. Auf diese Weise lassen sich
insbesondere Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von etwa 0,28 bis 10 mm
herstellen. Beim Rollen der Folie zu Halmen wird in diesem Zusammenhang analog zu
dem Verfahren vorgegangen, das beispielsweise für die Zigarettengerstellung bekannt ist.
10 Die Länge der so hergestellten Halme oder Spiralröhrchen liegt allgemein vorzugsweise
zwischen etwa 0,03 m und 3,00 m, wobei für die Verwendung der Halme im erfindungs-
gemäßen Verfahren zur Synthesegasherstellung eine Länge von etwa 0,03 m bis etwa 0,20
m bevorzugt ist. Es ist möglich, jedes gewünschte und technisch sinnvolle Längen-
Durchmesserverhältnis zu verwirklichen. Nach der Ausformung der Halme bzw. Spiral-
15 röhrchen werden diese keramisch gebrannt. Die Elektrolytfolien können gemeinsam mit
dem Elektrodenmaterial extrudiert werden, bevor sie zu Halmen bzw. Spiralröhrchen
weiterverarbeitet werden. Zur Herstellung der Elektrolytfolien kann in diesem
Zusammenhang insbesondere das Solgel-Verfahren angewendet werden.

20 Durch die Verwendung strukturierter, z.B. plissierter, oder gewölbter bzw. gewellter
Elektrolytfolien für die Halm- bzw. Spiralröhrchenherstellung kann die Oberfläche der
Halme bzw. Röhrchen, die für die Reaktion zur Verfügung steht, weiter vergrößert werden.
Ein weiterer Vorteil der Verwendung strukturierter Folien liegt in der erhöhten Biege-
festigkeit, die die daraus hergestellten Halme und Röhrchen aufweisen.

25 Als Ausgangsmaterialien für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten
Mikrohohlfasern können unter anderem hydrolysierbare Stoffe, Kollagen, Proteine,
Harnstoff, Gelatine, Stärke oder Keramikmaterialien bzw. die Vorläufer eines keramischen
Materials verwendet werden.

30 Die für die Synthesegaserzeugung benötigte Wärmeenergie kann z.B. durch Wässerung
eines Zeoliths bereitgestellt werden. Als Wärmespeicher eignen sich des weiteren

Schmelzen von Aluminium und Zinn. Auch der Einsatz eines katalytischen atmosphärischen Brenners ist denkbar.

Zur Verbesserung der Reaktivität und zum Erreichen einer niederen Betriebstemperatur sind die textilen Mikrohohlfasern beiderseits mit einem Katalysator, vorzugsweise eines
5 Elements der achten Nebengruppe, wobei Platin als besonders geeignet gilt, beschichtet. Mit diesem Katalysator kann eine effektive Synthesegasreaktion bereits bei etwa 85°C bis 180°C bzw. 500°C bis 730°C im Falle der Hochtemperaturelektrolyse und bei einem Druck von etwa 0,1 bis 3 bar stattfinden. Der Druckbehälter sollte dabei für einen Druck bis zu 12
10 bar ausgelegt sein. Bei Verwendung eines Platinkatalysators ist die Zahl der Atome pro Cluster vorzugsweise auf 8 bis 15 erhöht. Auf diese Weise läßt sich zusätzlich eine Materialersparnis erzielen. Des weiteren läßt sich durch die erhöhte Zahl der Atome in den Clustern die Ansprungszeit des Katalysators verkürzen und die Reaktionsfähigkeit der Reaktanten erhöhen. Der Katalysator muß in porösem Zustand vorliegen, um den
15 Gasdurchtritt durch die Mikrohohlfasermembran nicht zu behindern.

Als Katalysatoren sind weiter folgende Materialien geeignet: Spinnel (MgAlO), Titandioxid (in seiner Anatasform), Vanadiumpentoxid, Wolframtrioxid, Kupferoxid, Molybdänoxid und Eisenoxid. Es ist sowohl schweres als auch leichtes Platin als
20 Katalysatormaterial geeignet.

Vorzugsweise sind die textilen Mikrohohlfasern aus einem Oxid der Titangruppe, das mit einem Seltenen Erdmetall stabilisiert ist, hergestellt. Besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren textile Mikrohohlfasern, die aus Yttrium-stabilisiertem
25 Zirkoniumoxid hergestellt sind. Dieses Material ist als Elektrolytmaterial bekannt und hat sich insbesondere unter den für die Elektrolyse benötigten Temperaturbedingungen hervorragend bewährt.

Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Synthesegaserzeugung werden Mikrohohlfasern mit einem Außendurchmesser von etwa 1 µm bis 10 mm, insbesondere zwischen 50 µm und 280 µm, besonders bevorzugt. Hohlfasern dieser
30

Abmessungen lassen sich gut in Stapeln anordnen und sind leicht zu handhaben. Zudem bieten sie ein ausgezeichnetes Oberflächen-Volumenverhältnis.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so geführt, daß Kohlendioxid und Wasser oder Wasserdampf in jeweils ein Ende der Hohlfaserlumen eingeleitet und einer Hochtemperaturelektrolyse unterzogen werden, wobei durch die Hohlfaserwand als Permeat austretender Sauerstoff getrennt von dem aus dem zweiten Ende der Hohlfaserlumen austretenden Synthesegas Kohlenmonoxid und Wasserstoff abgeleitet wird. Der entstandene Sauerstoff kann anschließend beispielsweise in eine Brennstoffzelle eingeleitet werden. Auf diese Weise ist sowohl eine Nutzung des im Synthesegas enthaltenen Wasserstoffgases als auch des als „Nebenprodukt“ entstehenden Sauerstoffs möglich.

Um den im Synthesegas enthaltenen Wasserstoff nach dem Austritt aus dem Lumen des Hohlfaserelektrolyten vom Kohlenmonoxid zu trennen, kann der Wasserstoff durch eine Gastrennmembran geleitet werden. Die Porosität der Membran muß dann so gewählt werden, daß der gasförmige Wasserstoff hindurchdiffundieren kann, während das Kohlenmonoxid auf der Zufuhrseite verbleibt. Eine möglichst saubere Trennung der beiden Gasbestandteile ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer hohen Effizienz nachfolgender Verfahrensschritte, bei denen ein oder beide Bestandteile des Synthesegases eingesetzt werden, wünschenswert.

Die Gastrennmembran kann ebenfalls als Mikrohohlfaser ausgebildet sein. In diesem Fall wird das aus den Elektrolyt-Mikrohohlfasern ausgeleitete Synthesegas in das Lumen der Gastrenn-Hohlfasern eingeleitet. Die Abmessungen der für die Gastrennung verwendeten Mikrohohlfasern können dabei im wesentlichen gleich denen der für die Synthesegaserzeugung eingesetzten sein, wobei auf den Hohlfasern für die Gastrennung keine Elektroden benötigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Rahmen eines Systems zur Gewinnung elektrischer Energie durch Brennstoffzellen, insbesondere an Bord eines Kraftfahrzeuges eingesetzt werden. Dabei liefert die Synthesegasreaktion das für den Betrieb der Brennstoffzelle benötigte Wasserstoffgas, das direkt in die Brennstoffzelle eingespeist

werden oder aber zu kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere Methyl-
alkohol, weiterverarbeitet werden kann. Der Zwischenschritt der Methylalkoholherstellung
weist den Vorteil auf, daß der erzeugte Methylalkohol, da er bei Normalbedingungen
flüssig ist, leicht gelagert bzw. zwischengespeichert werden kann, z.B. an Bord eines
5 Kraftfahrzeuges. Auf diese Weise lassen sich Brennstoffherzeugung und Verwendung besser
zeitlich entkoppeln.

Der im Synthesegas enthaltene Wasserstoff kann demzufolge nach seiner Abtrennung
einer Brennstoffzelle als Brennstoff zugeführt werden. In der Brennstoffzelle findet dann
10 eine Oxidationsreaktion unter Freisetzung von Energie statt, die beispielsweise für den
Antrieb eines Elektrofahrzeugs genutzt werden kann.

Im Sinne einer Mehrfachnutzung der beteiligten Reaktionsprodukte wird vorzugsweise
mindestens ein Reaktionsprodukt der Brennstoffzellenreaktion in die Synthesegasreaktion
15 rückgeführt. Beispielsweise kann das bei der Brennstoffzellenreaktion gebildete
Kohlendioxid nach $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ebenfalls zur Methylalkoholsynthese
verwendet werden.

Das im Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid kann abgetrennt und mit Wasserstoff oder
20 einem Wasserstofflieferanten zu einer Kohlenwasserstoff enthaltenden Verbindung,
insbesondere Methylalkohol, synthetisiert werden. Die zugehörige Reaktion $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow$
 CH_3OH wird für die Synthese von Methylalkohol gegenüber der Methylalkoholherstellung
nach der Gleichung $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, da erstere Reaktion zum einen
ohne die Erzeugung von Produktwasser erfolgt und zum anderen bei der zweiten Reaktion
25 die Katalysatoren schnell Alterungserscheinungen zeigen, was häufige Material-
erneuerungen erforderlich macht.

Der für die Methylalkoholsynthese benötigte Wasserstoff wird vorzugsweise aus
Salzlösungen von Elementen der achten Nebengruppe, insbesondere Palladium, Rhodium,
30 Ruthenium, Osmium, Iridium oder Platin, gewonnen, wobei als Katalysatoren
Metallhydride, insbesondere Magnesiumhydrid, und/oder Metallcarbide verwendet werden
und die benötigte Reaktionsenergie mittels eines Elektrolyseurs, z.B. eines

Fahrtwindelektrolyseurs, gewonnen wird. Die Reaktion selbst, die z.B. nach der Gleichung $\text{Pd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd} \cdot 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ abläuft, kann in Mikrohohlfasern stattfinden, die die gleichen Abmessungen wie die in der Synthesegasherstellung verwendeten aufweisen. Die Hohlfaserwände sind auch in diesem Fall als Elektroden ausgebildet, wobei die Innenwand als Anode fungiert. Der Wasserstoff wird dann im Innenraum der Mikrohohlfaser freigesetzt und kann beispielsweise über ein Molekularsieb abgeschieden werden, wohingegen das Kohlendioxid durch die Mikrohohlfaserwand nach außen tritt. Diese Wasserstoffquelle kann zusätzlich zur erfindungsgemäßen Synthesegasherstellung für die Methylalkoholherstellung eingesetzt werden.

10

Des weiteren kann Wasserstoff aus Reaktionen nach der Gleichung $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ oder $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ gewonnen werden. Neben Kohlenstoff und seinen Verbindungen ist es auch möglich, den benötigten Wasserstoff auf der Basis von Silicium oder seinen Verbindungen zu gewinnen. Hier sind insbesondere die Reaktionen $\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ oder $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$ zu nennen. Für die nachfolgende Reduktion des SiO_2 können unter anderem Magnesium oder Aluminium eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um endotherm ablaufende Reaktionen nach den Gleichungen $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$ bzw. $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Das Reaktionsprodukt Al_2O_3 kann dem Reaktionskreislauf über Zyklonabscheider entnommen und wiederverwendet werden ist z.B. als Rohstoff für die Herstellung von Mikrohohlfasern.

20

Schließlich sind auch Carbide, insbesondere Magnesium- und Calciumcarbid, im Rahmen der Reaktionen $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_3\text{H}_4$ bzw. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, als Wasserstoffträger einsetzbar. Daneben eignen sich Carbide in einem Brennstoffkreislauf auch als Heizmedien zur Bereitstellung der für die endothermen Reaktionen benötigten Wärmeenergie.

25

Das für die Synthesegasreaktion benötigte Kohlendioxid kann z.B. aus Reaktionen von kohlenstoffhaltigen Verbindungen mit Wasser bzw. Wasserdampf, aus Kohlendioxid enthaltenden Gasen oder aus Feststoffspeichern, insbesondere aus Bariumcarbonat, gewonnen werden. Insbesondere kann Kohlendioxid aus der Luft eingesetzt werden. Als Feststoffspeicher ist z.B. Bariumoxid geeignet, wobei das Kohlendioxid nach der

30

Gleichung $\text{BaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$ eingelagert wird. Auch eine Deposition des Kohlendioxids in einem Molekularsieb ist denkbar. Neben der Synthesegasherstellung kann das Kohlendioxid auch gemäß der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ konvertiert oder zur Methanherstellung nach $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet werden, der wiederum ein Speichermedium für Wasserstoff für den Brennstoffzellenbetrieb darstellt.

Vorzugsweise wird der Wärmetausch zwischen den Reaktanden und den Reaktionsprodukten mindestens einer der vorstehenden Reaktionen durch Verwendung von Mikroholfasern mit nicht aktivierten Oberflächen als Wärmetauscher, die insbesondere im Kreuzstromverfahren betrieben werden, durchgeführt. Dies ist beispielsweise bei der erfindungsgemäßen Synthesegasherstellung selbst von Vorteil. In diesem Fall werden das Kohlendioxid und das Wasser bzw. der Wasserdampf vor der Einleitung in die Elektrolyt-Mikrohohlfaser gemeinsam in das Innere weiterer Mikrohohlfasern mit nicht aktivierten Oberflächen eingeleitet, wo sie durch die senkrecht zur Längsachse der Wärmetauscherfasern geleiteten Reaktionsprodukte der Synthesegaserzeugung erhitzt werden. Auf diese Weise läßt sich die für die Hochtemperaturelektrolyse benötigte Energieeinsatz beträchtlich verringern.

Der erzeugte Methylalkohol kann entweder direkt als Brennstoff in einer sogenannten DM-Brennstoffzelle (=Direkt Methanol-Brennstoffzelle) eingesetzt werden, oder er kann einem sogenannten Gasreformationsprozess nach der Reaktionsgleichung $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ unterzogen werden, wobei der freigesetzte Wasserstoff beispielsweise für den Betrieb einer herkömmlichen Brennstoffzelle (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) eingesetzt werden kann. Der Vorteil der Nutzung des aus dem Reformationsprozess gewonnenen Wasserstoffs gegenüber dem direkten Einsatz des Methylalkohols in einer DM-Brennstoffzelle liegt in der erheblich größeren Leistungsausbeute des ersteren Verfahrens. So kann bei Einsatz von Wasserstoff als Brennstoff ein Wirkungsgrad von etwa 60% gegenüber einem Wirkungsgrad von nur etwa 20% bei direktem Methylalkoholeinsatz erzielt werden.

Der Prozess der Gasreformierung kann ebenfalls unter Verwendung von Mikrohohlfasern als Reaktionsbehälter durchgeführt werden, wobei die für diesen Prozess eingesetzten

Mikrohohlfasern vorzugsweise aus dem gleichen Ausgangsmaterial wie die für die Synthesegasherstellung verwendeten Mikrohohlfasern gemacht sind und ebenfalls mit Katalysatoren, vorzugsweise aus Elementen der achten Nebengruppe, beschichtet sind. Die für den Reformationsprozeß benötigte Wärmeenergie kann wiederum durch einen Elektrolyseur oder über Mikrowellen zur Verfügung gestellt werden. Auch hier läßt sich durch den Einsatz von Mikrohohlfaser-Wärmetauschern eine hohe Energieeinsparung verwirklichen.

Die zur Gewinnung von Synthesegas durch Elektrolyse geeignete Vorrichtung weist eine Vielzahl von gestapelten textilen Mikrohohlfasern als Feststoffelektrolyten, deren Innen- und Außenoberflächen die Anoden bzw. Kathoden tragen, auf, wobei die Enden der Mikrohohlfasern in einem Rahmen formstabil gebunden sind. Die gestapelten Mikrohohlfasern bilden somit eine Scheibe endlicher Dicke, die durch den Rahmen begrenzt wird. Die Bindung der Hohlfasern im Rahmen kann auf jede geeignete Art erfolgen, beispielsweise durch Vergießen der Hohlfaserenden mit dem Rahmen. Die Enden der Hohlfasern liegen am äußeren Rahmenumfang frei, so daß der Zugang zum Hohlfaserlumen gewährleistet ist.

Vorzugsweise sind die Mikrohohlfasern innerhalb des Stapels parallel zueinander angeordnet, wobei der Rahmen eine rechteckige oder quadratische Form aufweist. Die Mikrohohlfasern eines Stapels weisen somit alle im wesentlichen dieselbe Länge auf. Die Stoffeinleitung in die Hohlfaserlumen erfolgt in dieser Ausführungsform an zwei einander gegenüberliegenden Seiten.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann mindestens einen weiteren Stapel textiler Mikrohohlfasern aufweisen, die als Wärmetauscher zwischen den Reaktanden und den Reaktionsprodukten der Synthesegasherstellung wirken. Der Vorteil des Einsatzes von Wärmetauschern für die Synthesegasherstellung wurde bereits vorstehend geschildert.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung mindestens einen weiteren Stapel textiler Mikrohohlfasern auf, die als Gastrennmembran für die Reaktionsprodukte der Synthesegasherstellung wirken.

Die einzelnen Stapel sind vorzugsweise von gleicher Größe und Form, so daß sie als Funktionsmodule ihrerseits übereinandergestapelt und/oder um 90° zueinander versetzt angeordnet werden können. Auf diese Weise lassen sich Multifunktionsmodule erzeugen, deren Abmessungen so gering sind, daß sie bequem an Bord eines Elektro-Kraftfahrzeugs untergebracht werden können, um Brennstoff für eine Brennstoffzelle zu liefern, die zur Erzeugung der Antriebsenergie für das Fahrzeug dient. Die für die endothermen der beschriebenen Reaktionen benötigte Energie kann durch einen sogenannten Elektrolyseur, z.B. einen Fahrtwindelektrolyseur, oder eine Solarzelle bereitgestellt werden.

10

Die einzelnen Stapel oder Funktionsmodule können erfindungsgemäß in einem Druckgehäuse enthalten sein, das aus einem Ferromagnetmaterial hergestellt und dessen Oberfläche teilweise emailliert ist. Der Einsatz von teilweise emaillierten Druckbehältern bei den Verfahren der Hochtemperaturelektrolyse ist im Stand der Technik bekannt. Die Emailleschicht dient dabei der Vermeidung eines Kontaktes stark erhitzter Reaktanden mit dem Ferromagnetmaterial.

15

Der nicht emaillierte Teil der Oberfläche des Druckgehäuses kann mit einer ersten Schicht aus Aluminiumnitrid versehen sein. Aluminiumnitrid, das hervorragende Wärmeleiteigenschaften aufweist, dient als Verzunderungsschutz für die nicht emaillierten Oberflächenteile. Bei der Herstellung des Gehäuses schützt eine Kohle- oder Graphitschüttung, die über den mit Aluminiumnitrid beschichteten Teil der Oberfläche geschichtet wird, diesen vor Oxidationsreaktionen während des Emaillier- und Schweißvorganges. Auf diese Weise läßt sich eine Beständigkeit des Materials auch bei Temperaturen bis über 1100°C erzielen.

25

Gemäß einer alternativen Ausführungsform kann der nicht emaillierte Teil der Oberfläche des Druckgehäuses mit einer Schicht aus Gold versehen sein. Gold weist den Vorteil einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit sowie einer Indifferenz gegenüber Oxidationsprozessen auf, weswegen in diesem Fall auf eine Kohle- oder Graphitschüttung während der Schweiß- und Emaillierprozesse verzichtet und die Goldschicht direkt auf den blanken Stahl aufgebracht werden kann. Die chemoselektive Vergoldung ersetzt dabei das bisher übliche

30

Versilbern. Durch die Vergoldung werden die Funktionsoberflächen thermisch beständiger. Trotz des vergleichsweise hohen Goldpreises lassen sich auf diese Weise Korrosionen der Oberflächen des nicht emaillierten Teils des Druckgehäuses auf relativ wirtschaftliche Weise vermeiden, da die Goldschicht lediglich mit einer im μm -Bereich liegenden Dicke
5 aufgebracht werden muß.

Die Erfindung wird nachstehend mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert, die ein nicht beschränkendes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung darstellen. In den Zeichnungen zeigen:

10

Fig. 1a einen Längsschnitt durch eine Mikrohohlfaser zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 1b einen Querschnitt durch die Mikrohohlfaser von Fig. 1a;

15

Fig. 1c eine schematische Darstellung eines Hohlfaserstapels;

Fig. 2a ein Gehäuse für die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas;

20

Fig. 2b das Gehäuse von Fig. 2a in Draufsicht;

Fig. 2c eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Verfahrensführung.

25 Die Figuren 1a und 1b zeigen eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Mikrohohlfaser, die in ihrer Gesamtheit mit 1 bezeichnet ist. Die Mikrohohlfaser 1 ist semipermeabel bzw. parasemipermeabel und trägt auf ihren Oberflächen getrennt voneinander die beiden Elektroden, hier außen die Anode 2 und innen die Kathode 3. Welche der beiden Elektroden als Kathode bzw. Anode verwendet wird, hängt von der
30 Führung der Stoffströme ab. Die Elektroden können für auf ihren Außenflächen jeweils mit einem Katalysator beschichtet sein, der z.B. als Spinnvlies ausgebildet ist.

In Figur 1c ist schematisch die Anordnung der Mikrohohlfasern 1 in einem Rahmen 4 dargestellt, in den die Mikrohohlfaserenden, z.B. durch Vergießen, fest eingebunden sind. Um die Deutlichkeit der Darstellung nicht zu gefährden, sind in dieser Figur nur vier Mikrohohlfasern vergrößert und in größerem Abstand zueinander angeordnet gezeigt. In der Praxis liegen die einzelnen Mikrohohlfasern dicht gepackt und sind über die gesamte Höhe des Rahmens senkrecht zur Ebene der Figur gestapelt. Der Rahmen 4 ist vorzugsweise rechteckig oder quadratisch, wobei die Mikrohohlfasern 1 parallel zueinander angeordnet sind. Es können mehrere Rahmen übereinander gestapelt werden, und/oder jeweils vier Rahmen können um 90° zueinander versetzt kreisförmig angeordnet sein.

10

Die Rahmen 4 sind in einem in den Figuren 2a und 2b dargestellten Gehäuse 5 untergebracht, das Drücken, wie sie bei der Synthesegasherstellung und eventuell sich anschließenden Reaktionen herrschen, standhalten kann. In einem solchen Gehäuse 5 können mehrere Funktionsmodule eingepackt sein, die beispielsweise der Synthesegasherstellung, der Gastrennung sowie dem Wärmetausch zwischen verschiedenen Stoffströmen dienen. Die in diesen Figuren eingezeichneten Stoffströme sind nur beispielhaft angegeben. Die Stoffstromführung ist in der Praxis von der Art und Anordnung der einzelnen Funktionsmodule im Gehäuse 5 abhängig.

15

Ein Beispiel der Führung der Stoffströme ist in Fig. 2c gegeben. Das Bezugszeichen a kennzeichnet das Funktionsmodul für die Synthesegasherstellung, das schematisch durch eine Mikrohohlfaser im Querschnitt dargestellt ist. Kohlendioxid und Wasser bzw. Wasserdampf werden vorzugsweise axial zur Ebene des Mikrohohlfaserstapels eingeleitet, reagieren an den Elektroden, wobei der entstehende Sauerstoff wieder senkrecht aus den Hohlfasern austritt, wohingegen das Synthesegas, im wesentlichen H₂ und CO₂, gegebenenfalls mit einem Anteil CO_x, aus den Hohlfaserenden austritt. Diese Stoffstromführung ist deshalb besonders günstig, da die Synthesegaserzeugung im Überdruck stattfindet, für den Mikrohohlfasern aufgrund ihres geringen Durchmessers ungeeignet sind. Vorzugsweise ist ein weiterer Mikrohohlfaserstapel b aus nicht permeablem Material als Wärmetauschelement vorgesehen, wobei, wie in der Figur gezeigt, das Synthesegas und der gebildete Sauerstoff getrennt voneinander in ein Ende verschiedener Mikrohohlfasern, die als Gastrennmembran ausgebildet ist, eingeleitet

25

30

werden. Senkrecht zu diesem Stapel wird das zur Synthesegasherstellung verwendete H₂O und CO₂ geleitet, bevor es über die Mikrohhlfasern des Stapels a geleitet wird. Das Modul bzw. der Stapel c dient der Abtrennung des Wasserstoffes aus dem Synthesegas. Hierzu wird das Synthesegas vorzugsweise wieder senkrecht zur Stapelebene über die
5 semipermeablen Mikrohhlfasern geleitet, wobei der Wasserstoff durch die Hohlfaserwände hindurchdiffundiert und aus den Enden der Mikrohhlfasern ausgeleitet werden kann, wohingegen das CO_x senkrecht zur Stapelebene herausgeleitet wird.

Gegebenenfalls können sich innerhalb desselben Druckgehäuses 5 ein Raum für die
10 Synthese von Methylalkohol sowie ein Mikrohhlfaserstapel bzw. Modul für den bereits beschriebenen Gasreformationsprozess anschließen. Es ist möglich, die bei der Synthese des Methylalkohols freigesetzte Wärme zur Fahrzeugklimatisierung zu verwenden, wenn die erfindungsgemäße Vorrichtung in einem Kraftfahrzeug eingesetzt wird. Der Methylalkohol kann des weiteren in einem Tank zwischengespeichert werden.

15

Die vorstehend angegebene Stoffstromführung ist lediglich als Beispiel angegeben. Selbstverständlich sind je nach Bedarf auch andere Stoffstromführungen möglich. Aufgrund der Kleinheit der gesamten Anordnung, die durch die Verwendung von Mikrohhlfasern für die verschiedenen Verfahrensschritte ermöglicht wird, kann das
20 Druckgehäuse mit den einzelnen Funktionsmodulen in bzw. an einem Kraftfahrzeug angebracht werden, um den für einen elektrischen Fahrzeugantrieb mittels Brennstoffzelle benötigten Brennstoff bereitzustellen.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas durch Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Elektrolyse unter Verwendung von textilen Mikrohohlfasern (1) als Feststoff-
elektrolyten, deren Innen- und Außenoberflächen die Anoden (2) bzw. Kathoden (3) tragen,
durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Mikrohohlfasern
10 (1) aus einem Oxid der Titangruppe, das mit einem Seltenen Erdmetall stabilisiert ist,
hergestellt sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Mikrohohlfasern
(1) aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid hergestellt sind.
- 15
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die
Mikrohohlfasern (1) einen Außendurchmesser von etwa 1µm bis 10 mm, insbesondere von
etwa 50µm bis 280µm aufweisen.
- 20
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
Kohlendioxid und Wasser oder Wasserdampf in jeweils ein Ende der Hohlfaserlumen
eingeleitet und einer Hochtemperaturelektrolyse unterzogen werden, wobei durch die
Hohlfaserwand als Permeat austretender Sauerstoff getrennt von dem aus dem zweiten
Ende der Hohlfaserlumen austretenden Synthesegas in Form einer Mischung aus
25 Kohlenmonoxid und Wasserstoff abgeleitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der gebildete Wasserstoff
nach Austritt aus dem Lumen des Hohlfaserelektrolyten vom Kohlenmonoxid getrennt
wird, indem er durch eine Gastrennmembran geleitet wird.
- 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gastrennmembran als
Mikrohohlfasermembran ausgebildet ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der gebildete Wasserstoff einer Brennstoffzelle als Brennstoff zugeführt wird.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Reaktionsprodukt der Brennstoffzellenreaktion in die Synthesegasreaktion rückgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das im
10 Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid abgetrennt und mit Wasserstoff oder einem Wasserstofflieferanten zu einer Kohlenwasserstoff enthaltenden Verbindung, insbesondere Methylalkohol, synthetisiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Synthese des
15 Methylalkohols benötigte Wasserstoff aus Salzlösungen von Elementen der achten Nebengruppe, insbesondere Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, oder Platin, gewonnen wird, wobei als Katalysatoren Metallhydride, insbesondere Magnesiumhydrid oder Eisentitanhydrid, und/oder Metallcarbide verwendet werden und die benötigte Reaktionsenergie mittels eines Elektrolyseurs gewonnen wird.

20

12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetausch zwischen den Reaktanden und Reaktionsprodukten mindestens einer der vorstehenden Reaktionen durch Verwendung von Mikroholfasern mit nicht aktivierten Oberflächen als Wärmetauscher, die insbesondere im Kreuzstromverfahren betrieben werden, durchgeführt wird.
25

13. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das für die Synthesegasreaktion benötigte Kohlendioxid aus Reaktionen von kohlenstoffhaltigen Verbindungen mit Wasser bzw. Wasserdampf, aus
30 Kohlendioxid enthaltenden Gasen oder aus Feststoffspeichern, insbesondere aus Bariumcarbonat, gewonnen wird.

14. Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas durch Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Vielzahl von gestapelten textilen Mikrohohlfasern (1) als Feststoffelektrolyten, deren Innen- und Außenoberflächen die Anoden (2) bzw. Kathoden (3) tragen, aufweist, wobei die Enden der Mikrohohlfasern in einem Rahmen (4) formstabil
5 gebunden sind.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrohohlfasern (1) innerhalb des Stapels parallel zueinander angeordnet sind und der Rahmen (4) eine rechteckige oder quadratische Form aufweist.
10
16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Mikrohohlfasern (1) aus einem Oxid der Titangruppe, das mit einem Seltenen Erdmetall stabilisiert ist, hergestellt sind.
- 15 17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Mikrohohlfasern aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid hergestellt sind.
18. Vorrichtung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen weiteren Stapel textiler Mikrohohlfasern
20 aufweist, die als Wärmetauscher zwischen den Reaktanten und den Reaktionsprodukten der Synthesegasreaktion wirken.
19. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen weiteren Stapel textiler Mikrohohlfasern aufweist, die als
25 Gastrennmembranen für die Reaktionsprodukte der Synthesegasgewinnung wirken.
20. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrohohlfasern einen Außendurchmesser von etwa 1 µm bis 10mm, insbesondere von etwa 50 µm bis 280 µm, aufweisen.

21. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Stapel in einem Druckgehäuse (5) enthalten sind, das aus einem Ferromagnetmaterial hergestellt und dessen Oberfläche teilweise emailliert ist.

5 22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht emaillierte Teil der Oberfläche des Druckgehäuses (5) mit einer Schicht aus Aluminiumnitrid versehen ist.

23. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht emaillierte Teil der Oberfläche des Druckgehäuses (5) mit einer Schicht aus Gold versehen ist.

10

24. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Stapel zueinander einen Winkel von etwa 90° bilden.

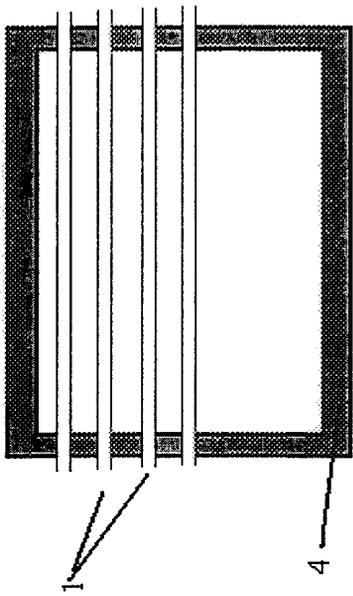


Fig. 1c

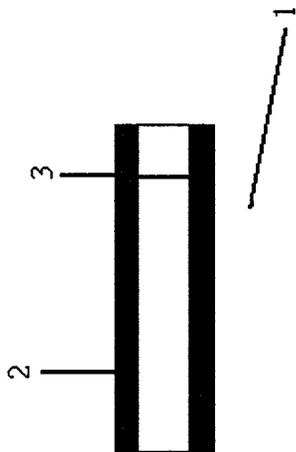


Fig. 1a

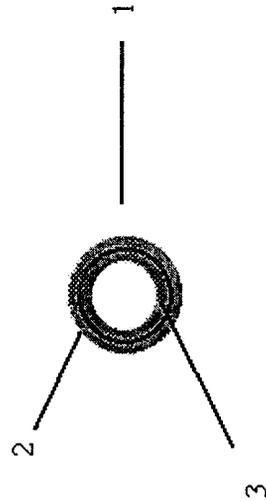


Fig. 1b

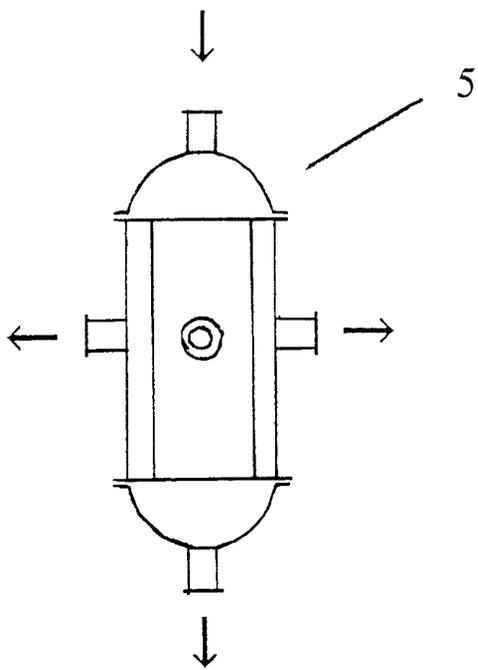


Fig. 2a

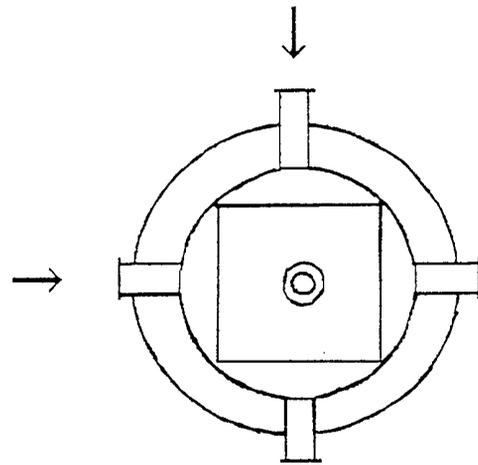


Fig. 2b

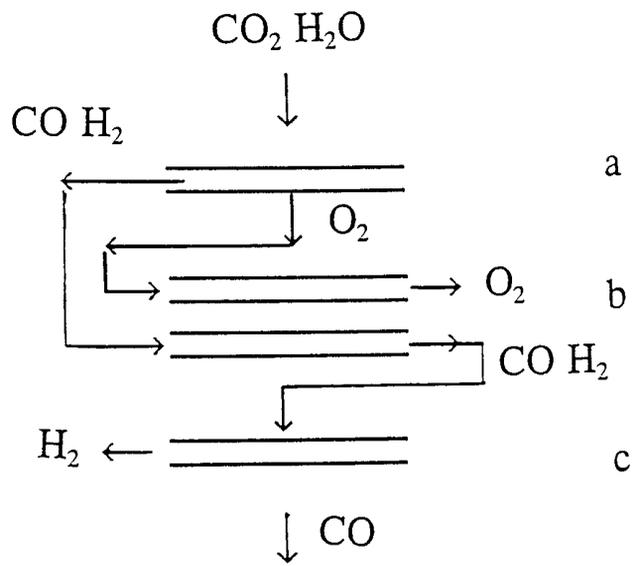


Fig. 2c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No
PCT/EP 99/01325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C25B1/02 C25B9/00				
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) IPC 6 C25B				
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 practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 4 793 904 A (T.J. MAZANEC) 27 December 1988 see column 5, line 31 - line 44 ---	1-4		
Y	DE 42 35 125 A (ZENTRUM FÜR SONNENERGIE-UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN WÜRTTEMBERG) 21 April 1994 see column 7, line 55 - line 68 see figure 2 ---	1-3,5		
Y	WO 97 26225 A (RENNEBECK K.) 24 July 1997 cited in the application see page 10, line 2 see page 11, line 21 see page 15; claims 1-4 ---	1-3,5		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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	Date of mailing of the international search report			
8 June 1999	16/06/1999			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Groseiller, P			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01325

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 228 797 A (W. E. BROWN) 11 January 1966 see column 10; claim 1 see column 13; claims 28,29 -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01325

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4793904	A	27-12-1988	AU 2344288 A CA 1325790 A CN 1033260 A, B DE 3854757 D DE 3854757 T EP 0311307 A JP 1143157 A NO 175712 B	06-04-1989 04-01-1994 07-06-1989 18-01-1996 25-04-1996 12-04-1989 05-06-1989 15-08-1994
<hr/>				
DE 4235125	A	21-04-1994	NONE	
<hr/>				
WO 9726225	A	24-07-1997	AU 1543597 A CA 2243520 A CN 1211966 A DE 19701751 A EP 0874788 A JP 11502906 T NO 983342 A PL 327974 A	11-08-1997 24-07-1997 24-03-1999 24-07-1997 04-11-1998 09-03-1999 31-08-1998 04-01-1999
<hr/>				
US 3228797	A	11-01-1966	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01325

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C25B1/02 C25B9/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C25B				
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)				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	US 4 793 904 A (T.J. MAZANEC) 27. Dezember 1988 siehe Spalte 5, Zeile 31 - Zeile 44 ---	1-4		
Y	DE 42 35 125 A (ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE-UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN WÜRTTEMBERG) 21. April 1994 siehe Spalte 7, Zeile 55 - Zeile 68 siehe Abbildung 2 ---	1-3,5		
Y	WO 97 26225 A (RENNEBECK K.) 24. Juli 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 10, Zeile 2 siehe Seite 11, Zeile 21 siehe Seite 15; Ansprüche 1-4 ---	1-3,5		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, 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 anderen 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 <p style="text-align: center;">8. Juni 1999</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">16/06/1999</p>		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;">Groseiller, P</p>		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01325

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 228 797 A (W. E. BROWN) 11. Januar 1966 siehe Spalte 10; Anspruch 1 siehe Spalte 13; Ansprüche 28,29 -----	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern aies Aktenzeichen

PCT/EP 99/01325

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4793904 A	27-12-1988	AU 2344288 A	06-04-1989
		CA 1325790 A	04-01-1994
		CN 1033260 A, B	07-06-1989
		DE 3854757 D	18-01-1996
		DE 3854757 T	25-04-1996
		EP 0311307 A	12-04-1989
		JP 1143157 A	05-06-1989
		NO 175712 B	15-08-1994
		-----	-----
DE 4235125 A	21-04-1994	KEINE	
-----	-----	-----	-----
WO 9726225 A	24-07-1997	AU 1543597 A	11-08-1997
		CA 2243520 A	24-07-1997
		CN 1211966 A	24-03-1999
		DE 19701751 A	24-07-1997
		EP 0874788 A	04-11-1998
		JP 11502906 T	09-03-1999
		NO 983342 A	31-08-1998
		PL 327974 A	04-01-1999
		-----	-----
US 3228797 A	11-01-1966	KEINE	
-----	-----	-----	-----