

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2020 (10.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/177997 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 15/08 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/053682

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Februar 2020 (13.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

19160806.6 05. März 2019 (05.03.2019) EP

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Werner-von-Siemens-Straße 1, 80333 München
(DE).

(72) **Erfinder: HANEBUTH, Marc**; Grünreuther Straße 54,
90482 Nürnberg (DE). **KAMMERER, Susanne**; Richt-
erstr. 8, 91052 Erlangen (DE). **UNGERER, Markus**; Wel-
lerstädter Weg 44, 91083 Baiersdorf (DE).

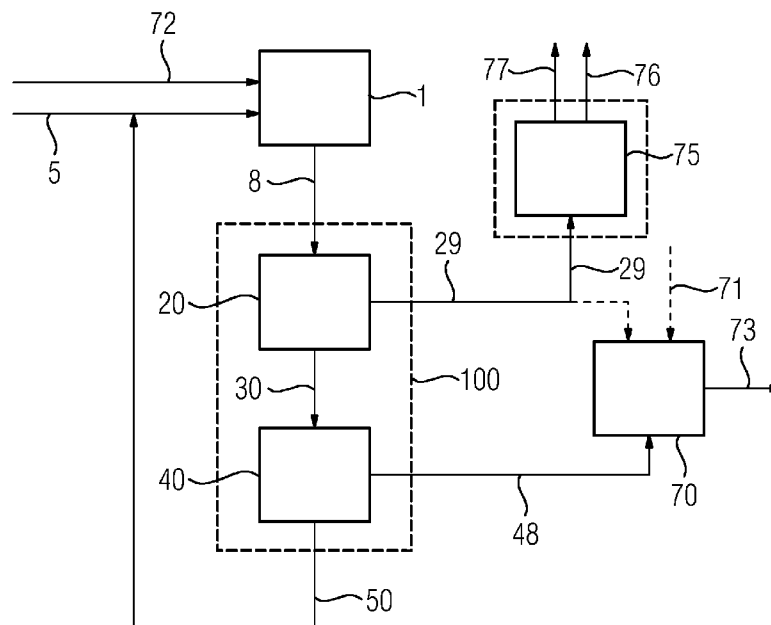
(74) **Anwalt: MAIER, Daniel**; Postfach 22 16 34, 80506 Mün-
chen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) **Title:** ABSORPTION MEDIUM, APPARATUS AND METHOD FOR OBTAINING CARBON DIOXIDE AND WATER FROM
AIR

(54) **Bezeichnung:** ABSORPTIONSMITTEL, VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM GEWINNEN VON
KOHLENSTOFFDIOXID UND WASSER AUS LUFT

FIG 1



(57) **Abstract:** The invention relates to an absorption medium, an apparatus and a method for obtaining water and carbon dioxide from air. The absorption medium comprises at least a mass fraction of 20% salts, wherein the cation mole fraction of salts comprises at least 90% alkali metal and/or alkaline earth metal ions and the anion mole fraction of the salts comprises at least 80% halides. The pH value of the absorption medium is at least 10.2. Water and carbon dioxide are absorbed from the air in an absorber unit by means of the absorption medium. The water and the carbon dioxide are then obtained in separating apparatuses.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Absorptionsmittel, eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Gewinnen von Wasser und Kohlenstoffdioxid aus Luft. Das Absorptionsmittel umfasst zu wenigstens einem Massenanteil von 20 % Salze, wobei der Katio-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2020/177997 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

nenstoffmengenanteil der Salze zu wenigstens 90 % Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen umfasst und der Anionenstoffmengenanteil der Salze zu wenigstens 80 % Halogenide umfasst. Der pH-Wert des Absorptionsmittels beträgt wenigstens 10,2. Mittels des Absorptionsmittels wird aus Luft Wasser und Kohlenstoffdioxid in einer Absorbereinheit absorbiert. Das Wasser und das Kohlenstoffdioxid werden anschließend in Abtrennvorrichtungen gewonnen.

Beschreibung

Absorptionsmittel, Vorrichtung und Verfahren zum Gewinnen von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus Luft

5

Die Erfindung betrifft ein Absorptionsmittel, eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Gewinnen von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus Luft.

10 Die Nachfrage nach Strom schwankt im tagezeitlichen Verlauf stark. Auch die Stromerzeugung schwankt mit zunehmendem Anteil an Strom aus erneuerbaren Energien während des Tagesverlaufs. Um ein Überangebot an Strom in Zeiten mit viel Sonne und starkem Wind bei niedriger Nachfrage nach Strom ausgleichen zu können, benötigt man regelbare Kraftwerke oder Speicher, um diese Energie zu speichern.

Eine der derzeitig angedachten Lösungen ist das Umwandeln von elektrischer Energie in Wertprodukte, die insbesondere als
20 Plattformchemikalien, insbesondere Ethen, Methan, Ethan, oder Synthesegas, welches Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umfasst, dienen können. Ebenfalls angedachte Wertstoffe sind flüssige Kohlenwasserstoffe, die mit Hilfe von regenerativen Energien erzeugt werden. Eine mögliche Technik zur Umwandlung
25 der elektrischen Energie in Wertprodukte stellt die Elektrolyse dar.

Die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff stellt eine im Stand der Technik bekannte Methode dar. Aber
30 auch die Elektrolyse von Kohlenstoffdioxid zu Wertstoffen, insbesondere zu Kohlenstoffmonoxid wird seit einigen Jahren erforscht und es gibt Bemühungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, das eine Kohlenstoffdioxidmenge entsprechend des wirtschaftlichen Interesses reduzieren kann. Aktuell werden ca. 80 % des weltweiten Energiebedarfs durch die
35 Verbrennung von fossilen Brennstoffen gedeckt, deren Verbrennungsprozesse eine weltweite Emission von etwa 34000 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre pro Jahr ver-

ursacht. Kohlenstoffdioxid gehört zu den sogenannten Treibhausgasen, deren negative Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima diskutiert werden. Eine Verwertung dieses Kohlenstoffdioxids ist daher wünschenswert.

5

Das wirtschaftliche und effiziente Betreiben eines Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseurs, um insbesondere Methanol herzustellen ist möglich, wenn ein Überangebot an Strom herrscht, eine Kohlenstoffquelle vorhanden ist und eine Wasserstoffquelle vorhanden ist. Nachteilig aber sind selten alle drei Voraussetzungen an einem Ort erfüllt, was das effiziente und wirtschaftliche Betreiben eines Elektrolyseurs an unterschiedlichen örtlichen Beschaffenheiten einschränkt.

15 Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Absorptionsmittel, eine Vorrichtung und ein Verfahren anzugeben, welches es ermöglicht, Edukte, insbesondere für eine Elektrolyse, effizient und wirtschaftlich bereitzustellen.

20 Die Aufgabe wird mit einer Absorptionsmittel gemäß Anspruch 1, einer Vorrichtung gemäß Anspruch 7 und einem Verfahren gemäß Anspruch 8 gelöst.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel zum Gewinnen von Wasser und Kohlenstoffdioxid aus Luft umfasst zu wenigstens einem Massenanteil von 20 % Salze. Der entsprechende Kationenstoffmengenanteil der Salze umfasst wenigstens 90 % Alkali und/oder Erdalkalimetallionen. Der Anionenstoffmengenanteil der Salze umfasst wenigstens 80 % Halogenide. Der pH-Wert des Absorptionsmittels beträgt wenigstens 10,2.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Gewinnen von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus Luft umfasst eine Absorbereinheit mit einem Absorptionsmittel. Das Absorptionsmittel umfasst wenigstens ein Massenanteil von 20 % Salze. Der Stoffmengenanteil der Kationen dieser Salze umfasst zu wenigstens 90 % Alkali und/oder Erdalkalimetallionen. Der Stoffmengenanteil der Anionen umfasst zu wenigstens 80 % Halogenide. Der pH-

Wert des Absorptionsmittels beträgt wenigstens 10,2. Die Vorrichtung umfasst weiterhin eine erste Abtrennvorrichtung zum Gewinnen von Wasser aus dem Absorptionsmittel. Sie umfasst weiterhin eine zweite Abtrennvorrichtung zum Gewinnen von Kohlenstoffdioxid aus dem Absorptionsmittel.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Gewinnen von Wasser und Kohlenstoffdioxid umfasst mehrere Schritte. Zunächst erfolgt das Bereitstellen einer Absorbereinheit mit einem Absorptionsmittel. Das Absorptionsmittel umfasst einen Massenanteil von wenigstens 20 % Salze. Der Stoffmengenanteil der Kationen dieser Salze umfasst wenigstens 90 % Alkali und/oder Erdalkalimetallionen. Der Stoffmengenanteil der Anionen umfasst wenigstens 80 % Halogenide. Ein pH-Wert des Absorptionsmittels beträgt dabei wenigstens 10,2. In die Absorbereinheit wird Luft in das Absorptionsmittel geführt. In das Absorptionsmittel absorbieren Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der Luft. Das mit Wasser und Kohlenstoffdioxid beladene Absorptionsmittel wird in eine erste Abtrennvorrichtung geführt. In der ersten Abtrennvorrichtung wird Wasser aus dem Absorptionsmittel gewonnen. Parallel oder danach wird das beladene Absorptionsmittel in eine zweite Abtrennvorrichtung geführt. In der zweiten Abtrennvorrichtung wird Kohlenstoffdioxid aus dem Absorptionsmittel gewonnen. Das regenerierte Absorptionsmittel wird wenigstens teilweise zurück in die Absorbereinheit geführt.

In dem Absorptionsmittel absorbieren erfindungsgemäß sowohl Kohlenstoffdioxid als auch Wasser in so großer Menge, dass diese industriell genutzt werden können. Als Wasser-Quelle und als Kohlenstoffdioxid-Quelle kann mit Hilfe der vorliegenden Erfindung vorteilhaft energieeffizient die Umgebungsluft erschlossen werden. Insbesondere in heißen, tropischen Regionen ist ausreichend Wasser in der Luft, um dieses zu gewinnen. In diesen Regionen ist es insbesondere auch möglich, Strom mittels erneuerbarer Energien, insbesondere mittels Photovoltaikanlagen aus Sonnenenergie in industriellem Maßstab über das gesamte Jahr hinweg zu produzieren. Somit kann

eine effiziente Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse an Orten mit einer großen Menge an Überschussenergie, insbesondere an sonnenreichen warmen Orten betrieben werden. Dabei dient das Wasser als Wasserstoffquelle.

5

Die Menge der Salze in dem Absorptionsmittel sowie die Anteile der Kationen und Anionen beeinflussen den Dampfdruck der Lösung. Der Dampfdruck des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels wird mittels der Salze so weit erniedrigt, dass das Absorptionsmittel selbst nur in geringen Mengen, insbesondere auch bei hohen Temperaturen, insbesondere bis zu 45 °C, nicht übermäßig verdunstet. Dies ist insbesondere vorteilhaft, da eine große Menge an Absorptionsmittel zum Absorbieren einer ausreichend großen Kohlenstoffdioxidmenge aus der Luft, welche einen Kohlenstoffdioxidgehalt von im Wesentlichen 400 ppm aufweist, nötig ist. Ein niedriger Dampfdruck vermindert also Verluste und vermeidet daher einen zusätzlichen Absorptionsmittelbedarf und hat somit vorteilhaft eine hohe Effizienz zur Folge. Der Massenanteil der Salze im Absorptionsmittel beträgt wenigstens 20 %. In einer bevorzugten Ausgestaltung beträgt der Massenanteil der Salze 30 %. Besonders bevorzugt ist ein Anteil der Salze in dem Absorptionsmittel von wenigstens 35 %. Der angegebene Anteil der Salze spiegelt die Salze wieder, die zum Erniedrigen des Dampfdrucks eingesetzt werden. Der Gesamtanteil der Kationen und Anionen kann, insbesondere durch Einstellen des pH-Wertes, höher sein.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels liegt bei wenigstens 10,2. Bei diesem pH-Wert liegen Carbonate in dem Absorptionsmittel vor, was einer chemischen Absorption von Kohlenstoffdioxid entspricht. Somit kann vorteilhaft eine besonders große Menge an Kohlendioxid absorbiert werden. Vorteilhaft wird eine Lauge, insbesondere ein Hydroxid, zum Einstellen des pH-Wertes verwendet, welche ein anderes Kation als das eingesetzte Salz aufweist.

35

In einer vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung weist das Absorptionsmittel einen Dampfdruck auf,

der bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C weniger als die Hälfte des Dampfdrucks von Wasser bei derselben Temperatur beträgt. Vorteilhaft ist der Dampfdruck des Absorptionsmittels dann so niedrig, dass selbst in
5 sehr heißen Regionen während der Absorption nur wenige Stunden im Jahr auftreten, die zu einer übermäßigen Verdunstung von Wasser führen würden. Vorteilhaft ist das Verfahren somit sehr effizient, da kaum Absorptionsmittel an die Umgebung verloren geht.

10

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung beträgt der pH-Wert des Absorptionsmittels wenigstens 11. Bei pH-Werten oberhalb von 11 liegen die Carbonate im Absorptionsmittel dissoziiert vor. Dadurch kann ei-
15 ne große Menge an Kohlenstoffdioxid absorbieren. In anderen Worten steigt die Kapazität des Absorptionsmittels vorteilhaft.

20

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst der Kationenstoffmengenanteil im Absorptionsmittel wenigstens 50 % Lithiumkationen. Insbesondere Lithium- Halogenide weisen einen niedrigen Dampfdruck auf. Somit ist der Verlust des Absorptionsmittels äußerst gering, sodass Wasser und Kohlenstoffdioxid sehr effizient ab-
25 sorbiert werden kann.

30

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung weist der Anionenstoffmengenanteil im Absorptionsmittel Chloridionen und/oder Bromidionen auf. Lithiumbromid weist eine hohe Löslichkeit in Wasser auf. Somit ist es ein effizientes Absorptionsmittel. Lithiumchlorid weist zwar eine niedrigere Löslichkeit auf, kann aus Kostengründen aber ebenfalls vorteilhaft als Salz eingesetzt werden.

35

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung weist das Absorptionsmittel Hydroxid, Hydrogencarbonat und/oder Carbonat in einem Massenanteil von 0, 5 % bis 20 % auf. Diese Menge an Hydroxid, Hydrogencarbonat

und/oder Carbonat hat einen pH-Wert des Absorptionsmittels von wenigstens 10,2 zur Folge. Vorteilhaft kann somit darin ausreichend Kohlenstoffdioxid absorbieren.

5 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird die Luft mittels eines Gebläses in die Absorbereinheit geführt. Der Druckabfall der Absorbereinheit, welcher durch das Gebläse überwunden wird, liegt dabei unterhalb von 50 mbar, insbesondere weniger als 10 mbar. Vor-
10 teilhaft wird durch den Einsatz eines Gebläses der Volumenstrom der Luft durch das Absorptionsmittel erhöht. Somit kann die Effizienz der Absorptionseinheit vorteilhaft erhöht werden, da ein zusätzliche Kompression der Luftmassen vermieden werden kann.

15

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird als eine erste Abtrennvorrichtung eine Verdunstungseinheit oder eine Membraneinheit verwendet. Insbesondere kann das Wasser aus dem Absorptionsmittel in einer Verdunstungseinrichtung bei Temperaturen unterhalb von
20 100° regeneriert werden. Dabei wird das Absorptionsmittel im Gegenstrom zu einem Gas geführt, wobei das Gas das Wasser aus dem Absorptionsmittel aufnimmt. Das Wasser kann anschließend aus dem Gas, insbesondere mittels Kondensation, gewonnen werden. Das Wasser lässt sich alternativ oder zusätzlich mecha-
25 nisch aus dem Absorptionsmittel, insbesondere mittels eines Umkehrosmose-Prozesses, gewinnen. Vorteilhaft wird das Absorptionsmittel so regeneriert und kann wenigstens teilweise wiederverwendet werden. Weiterhin kann das gewonnene Wasser
30 in den CO₂-Elektrolseur geführt werden. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn in dem CO₂-Elektrolyseur flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methanol hergestellt wird.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung
35 der Erfindung wird als eine zweite Abtrennvorrichtung eine Membraneinheit eingesetzt. Die Membraneinheit umfasst insbesondere eine ionenselektive bipolare Membran. In diesem Fall wird vorteilhaft für die Absorption von Kohlenstoffdi-

oxid aus dem Absorptionsmittel Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid eingesetzt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung erfolgt in der zweiten Abtrennvorrichtung ein Ausfällen von Carbonat und eine thermische Zersetzung des Carbonat zum Abtrennen des Kohlenstoffdioxids aus dem Absorptionsmittel. Für das Ausfällen des Carbonats kann zweckmäßigerweise die Lauge Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) eingesetzt werden, welche zu einem Ausfällen von Calciumcarbonat führt. Bei der thermischen Zersetzung des ausgefällten Carbonats bleibt Branntkalk, Calciumoxid, zurück, aus welchem unter Zugabe von Wasser wieder neues Calciumhydroxid erzeugt wird. Da es sich hier um einen geschlossenen Kreislauf handelt, ist diese Variante besonders effizient.

Sowohl Laugen als auch Lithiumsalze werden im Laufe des Verfahrens wiedergewonnen. Vorteilhaft ist das gesamte Verfahren somit Ressourcen schonend und kostengünstig. Die Regeneration des Absorptionsmittels sollte möglichst vollständig und ohne Verluste stattfinden. Insbesondere muss während der Absorption vermieden werden, Tröpfchen aus dem Absorptionsmittel mitzureißen.

Weitere Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Figuren. Darin zeigen schematisch:

Figur 1 ein Verfahrensfließbild der Gewinnung von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus Luft und anschließender Wertstoffproduktion;

Figur 2 ein Verfahrensfließbild einer alternativen Ausführung der Trennvorrichtung;

Figur 3 eine Absorbereinheit zum Absorbieren von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus Luft;

Figur 4 eine Wassergewinnungseinheit mit einer Verdunstereinheit und einem Kondensator;

5 Figur 5 eine erste Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit;

Figur 6 eine zweite Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit.

Figur 1 zeigt ein Verfahrensfließbild zur Gewinnung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid aus Luft und anschließender Wertstoffproduktion. Zunächst wird Luft 72 in eine Absorbereinheit 1 geführt. In der Absorbereinheit 1 wird sowohl Wasser als auch Kohlenstoffdioxid aus der Luft abgetrennt und in einem Absorptionsmittel 5 absorbiert. Das beladene Absorptionsmittel 8 wird anschließend in eine Gewinnungseinheit 100 geführt. In einem ersten Beispiel wird das beladene Absorptionsmittel 8 zunächst in eine Wassergewinnungseinheit 20 geführt. Dort wird das Wasser 29 aus dem beladenen Absorptionsmittel 8 entfernt. In anderen Worten wird das beladene Absorptionsmittel 8 aufkonzentriert.

Das teilregenerierte Absorptionsmittel 30 verlässt die Wassergewinnungseinheit 20 und wird in eine erste Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 40 geführt. Es ist ebenso denkbar anstelle der ersten Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 40 die zweite Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 60 zu verwenden. In der ersten Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 40 wird das Absorptionsmittel regeneriert und Kohlenstoffdioxid 48 gewonnen.

30 Der Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 und der Wasser-Elektrolyseur 75 werden mit elektrischer Energie 71 versorgt. Besonders bevorzugt wird diese elektrische Energie mittels erneuerbarer Energien, insbesondere mittels Windenergie und/oder Sonnenenergie, erzeugt. In dem Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 wird dann ein Wertstoff 73 hergestellt.

Dieser Wertstoff kann Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffe, insbesondere flüssige Kohlenwasserstoffe umfassen. Die Edukte Wasser 29 und Kohlenstoffdioxid 48 können dann, je nach Art des Wertprodukts, auf Elektrolyseure verteilt werden.

In Figur 1 sind zwei möglich Szenarien abgebildet: Wird in dem Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 ein flüssiger Kohlenwasserstoff hergestellt, so wird kontinuierlich Wasser 29 und Kohlenstoffdioxid in den Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 geführt. Es ist optional möglich zusätzlich Wasser 29 in einen Wasser-Elektrolyseur 75 zu führen, um Wasserstoff und Sauerstoff herzustellen.

Für den Fall das der Kohlendioxid-Elektrolyseur 70 Kohlenmonoxid produziert, wird der Kohlenstoffdioxid 48 in den Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 geführt. Das Wasser 29 wird dann in einen Wasser-Elektrolyseur 75 geführt. Dort wird das Wasser 29 dann zu Wasserstoff 76 und Sauerstoff 77 zerlegt. Das Wasser 29 kann auch teilweise aus dem Prozess herausgeführt werden. Der Wasserstoff 76 aus dem Wasser-Elektrolyseur 75 und das Kohlenstoffmonoxid aus dem Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 können dann vorteilhaft zu Synthesegas gemischt werden.

In einer alternativen Ausführung der Gewinnungseinheit 100, gezeigt in Figur 2, wird aus dem beladenen Absorptionsmittel 8 zunächst in einer zweiten Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 60 das Kohlenstoffdioxid 48 aus dem beladenen Absorptionsmittel 8 gewonnen. Anschließend wird das teilregenerierte Absorptionsmittel 30 in eine Wassergewinnungseinheit 20 geführt. Dort wird das Wasser 29 gewonnen. Das Absorptionsmittel 30 wird vollständig regeneriert und als regeneriertes Absorptionsmittel 50 zurück in die Absorbereinheit 1 geführt.

Figur 3 zeigt eine Absorbereinheit 1. In der Absorbereinheit 1 ist eine Schüttung 7 angeordnet. Diese Schüttung 7 dient einer Erhöhung der Oberfläche bei möglichst geringem Strömungswiderstand.

mungswiderstand. Alternativ ist ebenso denkbar, dass in der Absorbereinheit ein Fallfilm ausgebildet wird. In die Absorbereinheit 1 wird Luft über die Zuluftleitung 2 geführt. Der Luftstrom wird mittels eines ersten Gebläses 3 vorteilhaft erhöht. Im Gegenstrom zur Luft wird ein Absorptionsmittel 5 geführt. Dieses wird vorteilhaft gleichmäßig über die Absorbereinheit, in anderen Worten über die Schüttung, verteilt. Somit steht für den Stoffaustausch zwischen der Luft und dem Absorptionsmittel 5 eine möglichst große Oberfläche zur Verfügung.

Das Absorptionsmittel 5 weist dabei einen Massenanteil von wenigstens 20 % Salzen auf. Der Kationenstoffmengenanteil der Salze umfasst zu wenigstens 90 % Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen. Der Anionenstoffmengenanteil umfasst wenigstens 80 % Halogenide. Der pH-Wert des Absorptionsmittels 5 beträgt wenigstens 10,2. Insbesondere vorteilhaft ist der Einsatz von Lithium-Halogeniden. In diesem Beispiel wird Lithiumbromid als Salz in dem Absorptionsmittel verwendet. Lithiumbromid weist eine hohe Löslichkeit für Wasser und Luft auf. Weiterhin weist Lithiumbromid einen niedrigen Dampfdruck im Vergleich zu Wasser auf. Somit verdampft vorteilhaft das Absorptionsmittel kaum. Alternativ kann ebenso Lithiumchlorid als Salz eingesetzt werden. Je nach vorliegenden äußeren Bedingungen, also insbesondere in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur, kann Lithiumchlorid vorteilhaft kostengünstiger sein.

Das Absorptionsmittel 5 weist einen pH-Wert von wenigstens 10,2 auf. Damit die maximale Löslichkeit des Salzes, in diesem Beispiel Lithiumbromid, nicht negativ beeinflusst wird, sollte eine Lauge verwendet werden, welche nicht dasselbe Kation aufweist wie das Salz. In diesem Fall sollte die Lauge also kein Lithium-Ion enthalten. Besonders bevorzugt werden Laugen umfassend ein Hydroxid eingesetzt.

Das beladene Absorptionsmittel 8 wird in diesem Beispiel in einen Vorratsbehälter 9 geführt. Von hier aus kann es teilweise direkt über eine erste Pumpe in die Absorptionseinheit

1 zurückgeführt werden. Ein weiterer Teil wird, wie im Verfahrensfließbild aus Figur 1 bereits dargelegt, in eine Gewinnereinheit 100 geführt.

5 Figur 4 zeigt eine Wassergewinnungseinheit 20. Das beladene Absorptionsmittel 8 wird in eine Verdunstereinheit 22 geführt. In dieser Verdunstereinheit 22 wird das beladene Absorptionsmittel 8 im Gegenstrom zu einem Trägergas 74 geführt. Dieses Trägergas 74 kann insbesondere Stickstoff oder
10 Luft sein. Das Trägergas 74, in welchem der Wasserpartialdruck unterhalb des Wasserdampfdruckes des salzhaltigen Absorptionsmittels 5 liegt, nimmt das verdunstete Wasser auf. Das beladene Trägergas wird anschließend in einen Kondensator 26 geführt. Der Stoffstrom des beladenen Trägergases wird
15 mittels eines zweiten Gebläses 23 aufgebracht. Die Temperatur in dem Kondensator wird mittels einer Kühleinrichtung 28 erniedrigt, sodass das Wasser aus dem Trägergas kondensiert. Das kondensierte Wasser wird durch die Kühleinrichtung 28 mittels einer vierten Pumpe 27 wenigstens teilweise im Kreis
20 gepumpt. Das gereinigte Trägergas 74 kann insbesondere wieder in die Verdunstereinheit 22 zurückgeführt werden. Das kondensierte Wasser 29 kann dann in eine Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 oder alternativ oder zusätzlich in einen Wasser-Elektrolyseur 75 geführt werden.

25 Alternativ zu dem hier gezeigten Verdunstungsverfahren kann das beladene Absorptionsmittel 8 auch mechanisch, insbesondere mit Membranprozessen wie Umkehrosmose, regeneriert werden und das Wasser somit gewonnen werden.

30 Figur 5 zeigt eine erste Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 40. Die erste Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 40 umfasst eine Kristallisationseinheit 42 und eine Kalziniereinheit 47. Das teilbeladene Absorptionsmittel 30 wird zunächst über eine
35 fünfte Pumpe 41 und eine zweite Heizvorrichtung 43 in eine Kristallisationseinheit 42 gepumpt. In der Kristallisationseinheit 42 erfolgt das Ausfällen von Carbonat. Anschließend wird das Carbonat in einer Kalziniereinheit 47 thermisch zer-

setzt. Somit wird Kohlenstoffdioxid gewonnen. Das Kohlenstoffdioxid 48 verlässt die Kalziniereinheit 47 und kann insbesondere in einen Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 geführt werden. Die an Carbonat abgereicherte Lösung kann aus der

5 Kristallisationseinheit 42 herausgeführt werden und mittels einer Pumpe 44 im Kreis geführt werden. Diese Lösung kann aber auch zusammen mit den Rückständen aus der Kalziniereinheit 47 als regeneriertes Absorptionsmittel 50 zurück in die

10 Absorbereinheit 1 geführt werden. Für den Fall, dass dieses Verfahren als Aufbereitungsverfahren für das Kohlenstoffdioxid verwendet wird, ist es besonders vorteilhaft als Lauge zum Einstellen des pH-Wertes Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zu verwenden. Diese Lauge kann aus dem bei der Kalzinierung anfallenden Rückstand durch Zugabe von Wasser erzeugt werden.

15 Die Verwendung von Calcium als Kation hat an dieser Stelle den Vorteil, dass besonders bei hohen Temperaturen eine geringe Löslichkeit des Carbonats in Wasser vorliegt, welches somit vorteilhaft ausgefällt werden kann.

20 Figur 6 zeigt eine zweite Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 60. Die zweite Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit 60 umfasst eine Elektrodialyseeinheit 61. In die Elektrodialyseeinheit 61 wird mittels einer fünften Pumpe 41 das teilbeladene Absorptionsmittel 30 geführt. Die Elektrodialyseeinheit 61 umfasst

25 Kationen selektive Membranen 62 und bipolare Membranen 63. Die Kationen selektive Membranen 62 und die bipolaren Membranen 63 sind abwechselnd in der Elektrodialyseeinheit 61 angeordnet. Zwischen den Membranen bilden sich erste Kammern 65 und zweite Kammern 66 aus. In den zweiten Kammern 66 wird

30 das teilbeladene Absorptionsmittel 30 von Kohlenstoffdioxid abgereichert und als regeneriertes Absorptionsmittel 50 aus der Elektrodialyse 61 herausgeführt. Das Kohlenstoffdioxid wird in den ersten Kammern 65 aufkonzentriert und anschließend in einer Abtrennungseinheit 64 geführt. Dort wird das

35 Absorptionsmittel 50 von dem Kohlenstoffdioxid 48 getrennt. Das regenerierte Absorptionsmittel 50 kann dann zurück in die Absorptionseinheit 1 geführt werden. Das Kohlenstoffdioxid kann dann in einen Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur 70 geführt

werden. Für den Fall, dass das Kohlenstoffdioxid mittels Elektrodialyse abgetrennt wird, ist es vorteilhaft als Lauge Natriumhydroxid NaOH oder Kaliumhydroxid KOH einzusetzen. Diese Laugen schonen die eingesetzten Membranen und sorgen so
5 für einen geringen Wartungsaufwand der Elektrodialyse 61.

Bezugszeichenliste

	1	Absorbereinheit
	2	Zuluftleitung
5	3	erstes Gebläse
	5	unbeladenes Absorptionsmittel
	6	Abluftleitung
	7	Schüttung
	8	beladenes Absorptionsmittel
10	9	Vorratsbehälter
	10	erste Pumpe
	20	Wassergewinnungseinheit
	21	zweite Pumpe
	22	Verdunstereinheit
15	23	zweites Gebläse
	24	dritte Pumpe
	25	erste Heizvorrichtung
	26	Kondensator
	27	vierte Pumpe
20	28	Kühleinheit
	29	Wasser
	30	teilregeneriertes Absorptionsmittel
	40	erste Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit
	41	fünfte Pumpe
25	42	Kristallisationseinheit
	43	zweite Heizvorrichtung
	44	sechste Pumpe
	45	Rückführleitung
	46	Carbonat
30	47	Kalziniereinheit
	48	Kohlenstoffdioxid
	49	basischer Rückstand
	50	regeneriertes Absorptionsmittel
	60	zweite Kohlenstoffdioxidgewinnungseinheit
35	61	Elektrodialyseeinheit
	62	Kationen selektive Membran
	63	bipolare Membran
	64	Abtrennungseinheit

	65	erste Kammer
	66	zweite Kammer
	70	Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur
	71	elektrische Energie
5	72	Luft
	73	Wertstoff
	74	Trärgas
	75	Wasserelektrolyseur
	76	Wasserstoff
10	77	Sauerstoff
	100	Gewinnungseinheit

Patentansprüche

1. Absorptionsmittel (5) zum Gewinnen von Wasser (29) und Kohlenstoffdioxid (48) aus Luft, wobei das Absorptionsmittel
5 (5) zu wenigstens einem Massenanteil von 20 % Salze zum Erniedrigen des Dampfdrucks umfasst, wobei der Kationenstoffmengenanteil der Salze zu wenigstens 90 % Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen umfasst und der Anionenstoffmengenanteil der Salze zu wenigstens 80 % Halogeniden umfasst, wobei ein
10 pH-Wert des Absorptionsmittels wenigstens 10,2 beträgt.
2. Absorptionsmittel (5) nach Anspruch 1, wobei das Absorptionsmittel (5) einen Dampfdruck aufweist, der bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C weniger
15 als die Hälfte des Dampfdrucks von Wasser bei der derselben Temperatur beträgt.
3. Absorptionsmittel (5) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der pH-Wert des Absorptionsmittels (5) wenigstens 11 beträgt.
20
4. Absorptionsmittel (5) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kationenstoffmengenanteil im Absorptionsmittel (5) wenigstens 50 % Lithiumkationen umfasst.
25
5. Absorptionsmittel (5) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anionenstoffmengenanteil im Absorptionsmittel (5) Chloridionen und/oder Bromidionen aufweist.
- 30 6. Absorptionsmittel (5) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Absorptionsmittel (5) Hydroxid, Hydrogencarbonat und/oder Carbonat in einem Stoffmengenanteil von 0,5 % bis 20 % aufweist.
- 35 7. Vorrichtung zum Gewinnen von Kohlenstoffdioxid (48) und Wasser (29) aus Luft, umfassend:
- eine Absorbereinheit (1) mit einem Absorptionsmittel (5),
wobei das Absorptionsmittel (5) zu wenigstens einem Massenanteil

teil von 20 % Salze umfasst, wobei der Kationenstoffmengenanteil der Salze zu wenigstens 90 % Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen umfasst und der Anionenstoffmengenanteil der Salze zu wenigstens 80 % Halogeniden umfasst, wobei ein pH-Wert des Absorptionsmittels (5) wenigstens 10,2 beträgt,
- eine erste Abtrennvorrichtung (20) zum Gewinnen von Wasser (29) aus dem Absorptionsmittel (8),
- eine zweite Abtrennvorrichtung (40, 60) zum Gewinnen von Kohlenstoffdioxid (48) aus dem Absorptionsmittel (8).

10

8. Verfahren zum Gewinnen von Wasser (29) und Kohlenstoffdioxid (48) aus Luft mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Absorbereinheit (1) mit einem Absorptionsmittel (5), wobei das Absorptionsmittel (5) einen Massenanteil von wenigstens 20 % Salze umfasst, wobei der Kationenstoffmengenanteil der Salze wenigstens 90 % Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen umfasst und der Anionenstoffmengenanteil der Salze wenigstens 80 % Halogeniden umfasst, wobei ein pH-Wert des Absorptionsmittels (5) wenigstens 10,2 beträgt,
- Führen von Luft in die Absorbereinheit (1) in das Absorptionsmittel (5),
- Absorbieren von Kohlenstoffdioxid (48) und Wasser (29) aus der Luft in das Absorptionsmittel (5),
- Führen des beladenen Absorptionsmittels (8) in eine erste Abtrennvorrichtung (20), wobei in der ersten Abtrennvorrichtung (20) Wasser (29) aus dem Absorptionsmittel (8) gewonnen wird,
- Führen des beladenen Absorptionsmittels (8) in eine zweite Abtrennvorrichtung (40, 60), wobei in der zweiten Abtrennvorrichtung (40, 60) Kohlenstoffdioxid (48) aus dem Absorptionsmittel (8) gewonnen wird,
- wenigstens teilweises Rückführen des regenerierten Absorptionsmittels (50) in die Absorbereinheit (1).

- 35 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Kohlenstoffdioxid (48) und/oder das Wasser (29) in einen Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur (70) und/oder einen Wasser-Elektrolyseur (75) geführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei die Luft mittels eines Gebläses (3) in die Absorbereinheit (1) geführt wird.

5 11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, wobei die Druckerhöhung des Gebläses (3) weniger als 50 mbar beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei ein Druckabfall aufgrund des Gebläses (3) weniger als 10 mbar be-
10 trägt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei als eine erste Abtrennvorrichtung eine Verdunstungseinheit (20) oder eine Membraneinheit verwendet wird.

15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei als eine zweite Abtrennvorrichtung eine Membraneinheit (60) eingesetzt wird.

20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei in der zweiten Abtrennvorrichtung (40) ein Ausfällen von Carbonat und eine thermische Zersetzung des Carbonats zum Abtrennen des Kohlenstoffdioxid (48) erfolgt.

25

FIG 3

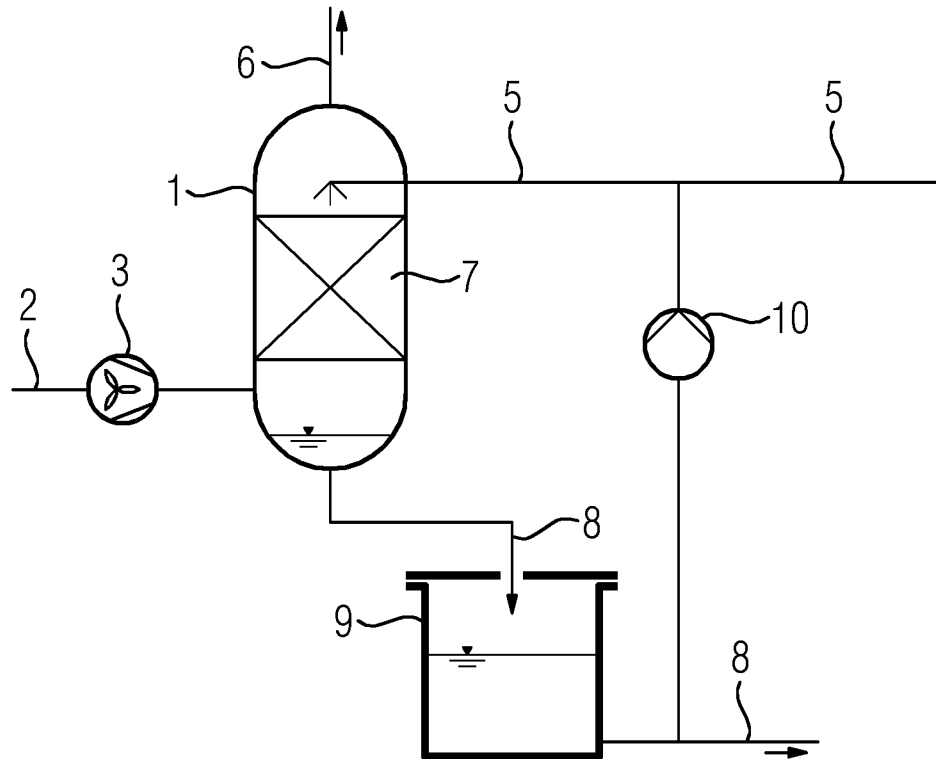


FIG 4

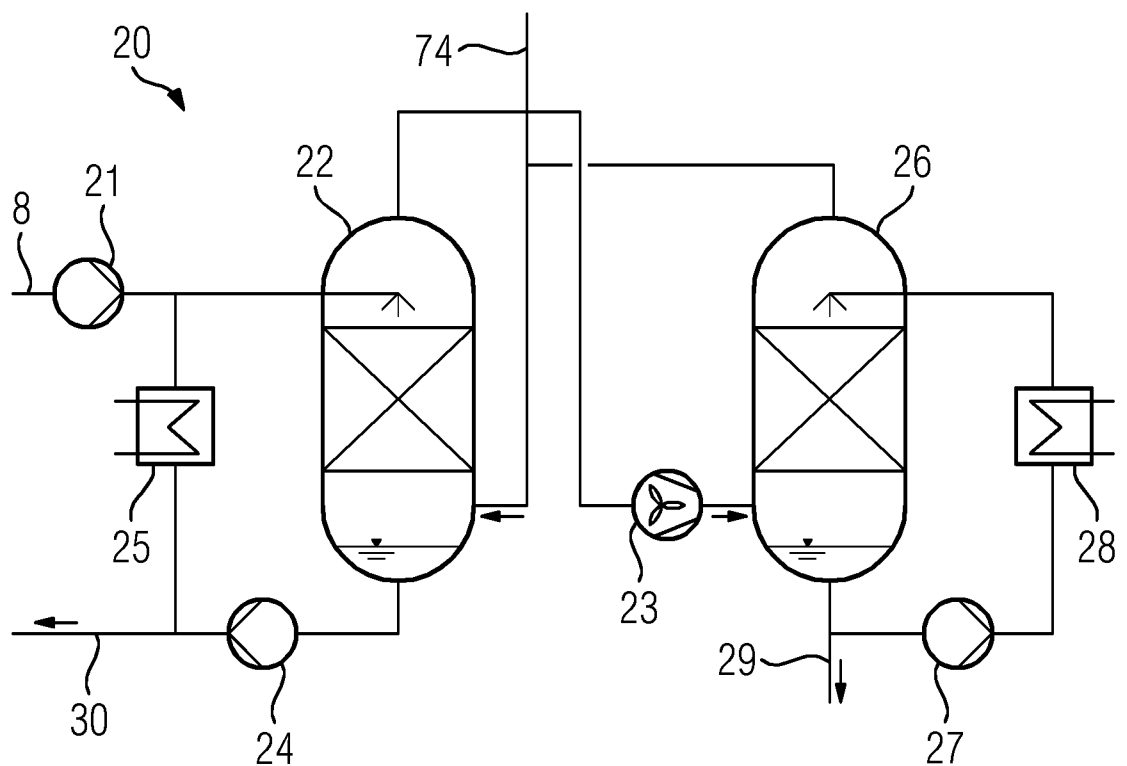


FIG 5

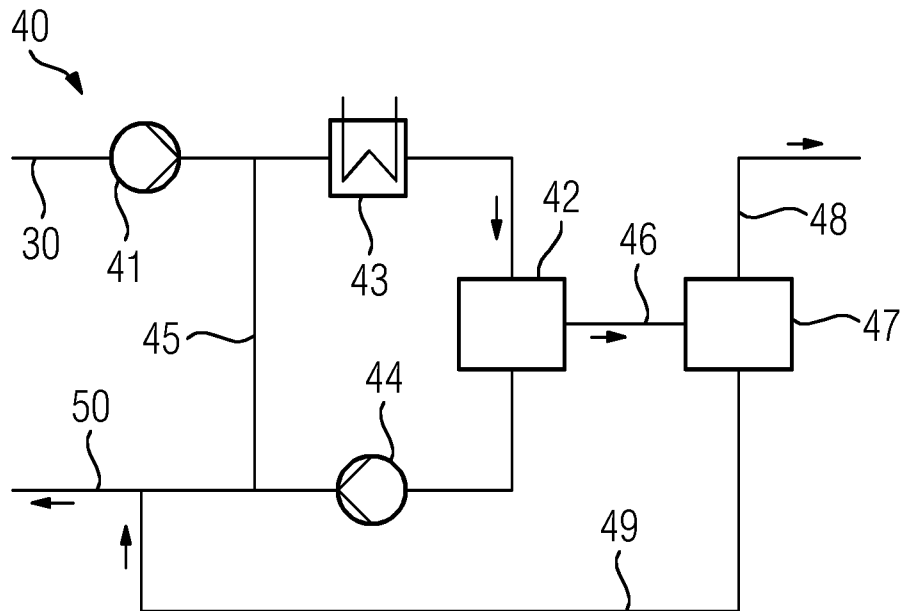
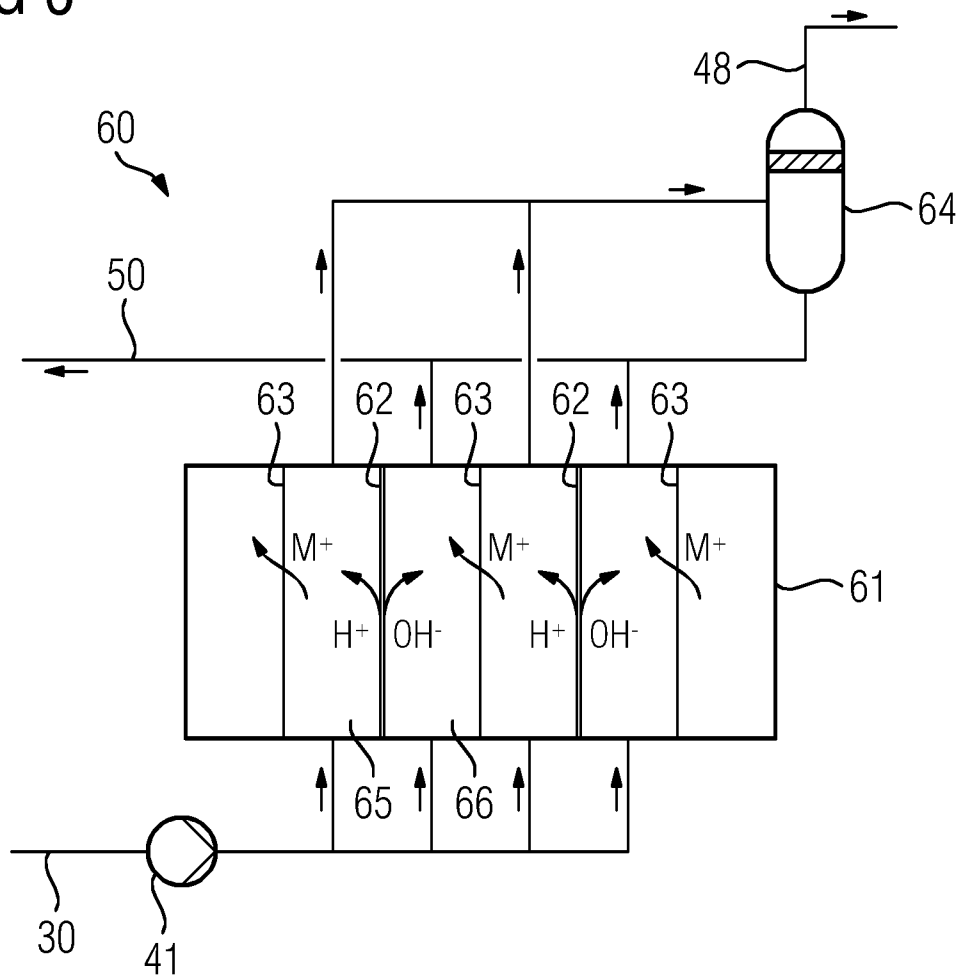


FIG 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/053682**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C25B 15/08**(2006.01)i; **B01D 53/14**(2006.01)i

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)

C25B; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3971391 A (BORE PIERRE ET AL) 27 July 1976 (1976-07-27) column 5, lines 14-22	1-6
Y	US 3959094 A (STEINBERG MEYER) 25 May 1976 (1976-05-25) the whole document	1-15
Y	EP 3348320 A1 (SIEMENS AG [DE]) 18 July 2018 (2018-07-18) paragraph [0040] - paragraph [0041]; claim 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2020

Date of mailing of the international search report

04 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Hammerstein, G

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/053682

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	3971391	A	27 July 1976	AR	204622	A1	20 February 1976
				AT	342207	B	28 March 1978
				AT	342208	B	28 March 1978
				AU	6637974	A	11 September 1975
				AU	6638074	A	11 September 1975
				BE	811911	A	06 September 1974
				BE	811912	A	06 September 1974
				CA	1024896	A	24 January 1978
				CA	1041428	A	31 October 1978
				CH	591859	A5	30 September 1977
				CH	591860	A5	30 September 1977
				DE	2410677	A1	19 September 1974
				DE	2410678	A1	19 September 1974
				ES	423990	A1	01 January 1977
				ES	423991	A1	01 May 1976
				FR	2220243	A1	04 October 1974
				FR	2220244	A1	04 October 1974
				GB	1466621	A	09 March 1977
				GB	1466622	A	09 March 1977
				IT	1055550	B	11 January 1982
				IT	1055551	B	11 January 1982
				JP	S5029756	A	25 March 1975
				JP	S5029757	A	25 March 1975
				LU	67178	A1	09 October 1974
				NL	7403048	A	10 September 1974
				NL	7403049	A	10 September 1974
				US	3908672	A	30 September 1975
				US	3971391	A	27 July 1976
US	3959094	A	25 May 1976	NONE			
EP	3348320	A1	18 July 2018	EP	3348320	A1	18 July 2018
				WO	2018130385	A1	19 July 2018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C25B15/08 B01D53/14
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C25B B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 971 391 A (BORE PIERRE ET AL) 27. Juli 1976 (1976-07-27) Spalte 5, Zeilen 14-22 -----	1-6
Y	US 3 959 094 A (STEINBERG MEYER) 25. Mai 1976 (1976-05-25) das ganze Dokument -----	1-15
Y	EP 3 348 320 A1 (SIEMENS AG [DE]) 18. Juli 2018 (2018-07-18) Absatz [0040] - Absatz [0041]; Anspruch 1 -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammerstein, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/053682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3971391	A	27-07-1976	AR	204622 A1	20-02-1976
			AT	342207 B	28-03-1978
			AT	342208 B	28-03-1978
			AU	6637974 A	11-09-1975
			AU	6638074 A	11-09-1975
			BE	811911 A	06-09-1974
			BE	811912 A	06-09-1974
			CA	1024896 A	24-01-1978
			CA	1041428 A	31-10-1978
			CH	591859 A5	30-09-1977
			CH	591860 A5	30-09-1977
			DE	2410677 A1	19-09-1974
			DE	2410678 A1	19-09-1974
			ES	423990 A1	01-01-1977
			ES	423991 A1	01-05-1976
			FR	2220243 A1	04-10-1974
			FR	2220244 A1	04-10-1974
			GB	1466621 A	09-03-1977
			GB	1466622 A	09-03-1977
			IT	1055550 B	11-01-1982
			IT	1055551 B	11-01-1982
			JP	S5029756 A	25-03-1975
			JP	S5029757 A	25-03-1975
			LU	67178 A1	09-10-1974
			NL	7403048 A	10-09-1974
			NL	7403049 A	10-09-1974
			US	3908672 A	30-09-1975
			US	3971391 A	27-07-1976

US 3959094	A	25-05-1976	KEINE		

EP 3348320	A1	18-07-2018	EP	3348320 A1	18-07-2018
			WO	2018130385 A1	19-07-2018
