

(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
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/106225 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005676

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2004 (26.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 24 082.9 27. Mai 2003 (27.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ZECHBAUER, Michael [DE/DE]; Residenzstrasse
10, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOHNSSEN, Wolf
[DE/DE]; Mauerkircherstrasse 197, 81925 München (DE).

(74) Anwalt: VOSSIUS & PARTNER; Siebertstrasse 4,
81675 München (DE).

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

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKALI METAL HYDRIDES AND HYDROGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKALIMETALLHYDRIDEN UND VON WASSERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hydrogen, comprising the following steps: (i) reaction of an alkali metal compound with a substance containing carbon and hydrogen, to obtain an alkali metal hydride; and (ii) reaction of the alkali metal hydride that has been obtained with water, to obtain hydrogen and alkali metal hydroxide. The invention also relates to a method comprising the following steps: (a) reaction of a carbon source with water to obtain a substance containing carbon; and (b) reaction of the carbon-containing substance that has been obtained with hydrogen and an alkali metal compound, to obtain an alkali metal hydride. Another embodiment discloses a method comprising the steps: (a) reaction of a carbon source with water to obtain hydrogen; and (b) reaction of the hydrogen that has been obtained with a substance containing carbon and an alkali metal compound, to obtain an alkali metal hydride.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff, umfassend: (i) Umsetzen einer Alkalimetallverbindung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten; und (ii) Umsetzen des erhaltenen Alkalimetallhydrids mit Wasser, um Wasserstoff und Alkalimetallhydroxid zu erhalten. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren, umfassend die Schritte: (a) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um eine kohlenstoffhaltige Substanz zu erhalten; und (b) Umsetzen der erhaltenen kohlenstoffhaltigen Substanz mit Wasserstoff und einer Alkalimetallverbindung, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten. In einer anderen Ausführungsform wird ein Verfahren beschrieben, umfassend die Schritte: (a) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um Wasserstoff zu erhalten; und (b) Umsetzen des erhaltenen Wasserstoff mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und einer Alkalimetallverbindung, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten.

WO 2004/106225 A1

5

Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallhydriden und von Wasserstoff

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und ein Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetallhydrids. Mit dem erhaltenen Alkalimetallhydrid kann seinerseits Wasserstoff und Alkalimetallhydroxid oder Wasserstoff und Alkalimetall erhalten werden.

15

Seit einigen Jahren wird intensiv der Einsatz von Wasserstoff als Energieträger erforscht. Für die Anwendung als Energieträger muss der Wasserstoff gespeichert und dem Endverbraucher zur Verfügung gestellt werden.

20

Bisher wurde Wasserstoff beispielsweise in flüssiger Form zur Verfügung gestellt. Auf grund des niedrigen Siedepunktes von Wasserstoff ist jedoch der Energieverbrauch

zum Verflüssigen und zur Lagerung bei niedrigen Temperaturen sehr hoch. Bei der Speicherung als komprimiertes Gas kann Wasserstoff zwar bei Raumtemperatur gelagert werden, allerdings ist der Energieverbrauch für die Komprimierung ebenfalls recht hoch. Zudem ist die Speicherdichte noch nicht ausreichend. Sowohl bei flüssigem Wasserstoff als auch bei komprimiertem Wasserstoff können Verluste durch Abdampfen entstehen. Außerdem bestehen noch erhebliche Probleme bei der Sicherheit und Handhabung, so dass diese Bereitstellungsformen sich nicht für private Haushalte eignen.

10 Daneben kann Wasserstoff in Form von Metallhydriden, wie speziellen FeTi oder TiVFeMn Legierungen, zur Verfügung gestellt werden, die Wasserstoff reversibel speichern und dann zur gewünschten Zeit entsprechend freisetzen.

Neben reversiblen Systemen sind irreversible Speicherkonzepte vorgestellt worden. Demnach werden Metallhydride mit Wasser hydrolysiert, wobei Wasserstoff entsteht. In US-B-6,534,033 und US-B-6,497,973 werden Systeme beschrieben, die auf Borhydrid basieren.

In US-A-5,728,464 und US-A-5,817,157 wird die Herstellung von Wasserstoff aus Alkalimetall oder Alkalimetallhydrid beschrieben. Um die frühzeitige Reaktion von Alkalimetall oder Alkalimetallhydrid mit Luftfeuchtigkeit während der Lagerung zu verhindern, werden Alkalimetall oder Alkalimetallhydrid mit einer Umhüllung beispielsweise aus Aluminium oder Kunststoff versehen.

25 Eine Aufgabe der Erfindung ist ein umweltfreundliches Verfahren zur Bereitstellung von Wasserstoff zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist ein umweltfreundliches Verfahren zur Bereitstellung von Alkalimetallhydriden anzugeben.

30

In einer Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff, umfassend:

- (i) Umsetzen einer Alkalimetallverbindung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten; und
- 35 (ii) Umsetzen des erhaltenen Alkalimetallhydrids mit Wasser, um Wasserstoff und Alkalimetallhydroxid zu erhalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren, umfassend die Schritte:

- 5 (a) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um eine kohlenstoffhaltigen Substanz zu erhalten; und
- (b) Umsetzen der erhaltenen kohlenstoffhaltigen Substanz mit Wasserstoff und einer Alkalimetallverbindung, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten.

Ein Verfahren, umfassend die Schritte:

- 10 (a) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um Wasserstoff zu erhalten; und
- (b) Umsetzen des erhaltenen Wasserstoffs mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und einer Alkalimetallverbindung, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten
- ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

15 In noch einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren, umfassend die Schritte:

- (i) Umsetzen einer Alkalimetallverbindung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten; und
- (ii) Umwandeln des erhaltenen Alkalimetallhydrids in Alkalimetall und Wasserstoff.

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren zeichnen sich durch besondere Umweltfreundlichkeit aus. Bevorzugt können erneuerbare Energiequellen eingesetzt werden und Ausgangsstoffe aus Biomasse verwendet werden.

25

Die Ausführungsformen des erfindungsgemäßen werden nachstehend beschrieben.

Alkalimetallverbindung

30

Die Alkalimetallverbindung kann jede Alkalimetallverbindung sein, die sich mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz in Gegenwart von Wasserstoff zu einem Alkalimetallhydrid umsetzen lässt. Beispielhafte Alkalimetallverbindungen sind Alkalimetallcarbonate, Alkalimetalloxide und Alkalimetallhydroxide. Bevorzugt werden

35

Alkalimetallhydroxide verwendet.

In der Alkalimetallverbindung kann jedes Alkalimetall verwendet werden. Bevorzugt werden Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen eingesetzt. Aufgrund des hohen Gewichtsverhältnisses von Wasserstoff zu Alkalimetall werden bevorzugt Lithiumverbindungen gewählt.

5

Kohlenstoffhaltige Substanz

Die kohlenstoffhaltige Substanz ist ebenfalls nicht besonders beschränkt, solange sie in der Lage ist die Alkalimetallverbindung in Gegenwart von Wasserstoff zu einem Alkalimetallhydrid umzusetzen. Die kohlenstoffhaltige Substanz kann Kohlenstoff per se, eine organische kohlenstoffhaltige Verbindung, wie Kohlenwasserstoffe, und Gemische davon enthalten. Beispiele für kohlenstoffhaltige Substanzen sind Kohle, Koks, Erdöl, Erdgas und Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methan, Propan oder Butan. Bevorzugt werden Kohle, Koks und Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Koks, insbesondere biogener Koks verwendet.

Der biogener Koks kann biogener Koks sein, der auf verschiedene Weisen aus Biomasse hergestellt werden kann. Unter Biomasse werden alle kohlenstoffhaltigen Substrate verstanden, die Komponenten tierischen oder pflanzlichen Ursprungs enthalten und die sich in Koks umwandeln lassen. Beispiele für Biomasse sind Holz und holzhaltige Substrate (z.B. Holz, Sägemehl, Holzverschnitt und dergleichen), Papier und Vorprodukte bzw. Reststoffe aus der Papierherstellung (z.B. Papierabfälle; Kartonagen; Reststoffe und Vorprodukte aus der Papierherstellung, einschließlich Schwarzlauge; und dergleichen), Substrate pflanzlichen Ursprungs (z.B. Grünverschnitt, Energiegräser, landwirtschaftliche Reststoffe und dergleichen), Substrate tierischen Ursprungs (z.B. Schlachtabfälle, tierische Reststoffe und dergleichen) sowie weitere Substrate (z.B. Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie, Reststoffe aus der anaeroben Vergasung, kommunale und ggf. industrielle Klärschlämme und dergleichen).

In einer Ausführungsform kann biogener Koks in einem Drehrohrofen oder einem mehrstöckigen Herreshoff Ofen durch Erhitzung unter Luftausschluss bei 400-500 °C hergestellt werden. Als Nebenprodukte fallen Essigsäure, Methanol, Aceton sowie Pyrolysegas an. Das entstandene Pyrolysegas kann wie nachstehend beschrieben

weiter verarbeitet werden oder unter Zusatz von fossilen Brennstoffen zur Erhitzung des Ofens verbrannt werden.

Die kohlenstoffhaltige Substanz kann durch Umsetzung einer Kohlenstoffquelle mit Wasser erhalten werden. Hierbei bieten sich insbesondere die Vergasung sowie die Umsetzung unter kritischen Bedingungen als Verfahren an.

In einer Ausführungsform kann Koks durch Vergasung, insbesondere von Biomasse hergestellt werden. Bei einer Vergasung wird eine Kohlenstoffquelle mit Wasser (bevorzugt Wasserdampf) umgesetzt. Hierbei wird, wie nachstehend beschrieben, je nach den eingestellten Verfahrensbedingungen eine kohlenstoffhaltige Substanz, Wasserstoff oder ein Gemisch aus beiden als Hauptprodukt erhalten. In Rahmen der Erfindung ist eine Niedertemperaturvergasung bevorzugt. Bei diesem Verfahren können autotherme (Luft- und Wasserdampf-) Vergaser oder allotherme (Wasserdampf-) Vergaser verwendet werden. Es hat sich überraschend gezeigt, dass der durch Vergasung, insbesondere von Biomasse, hergestellte Koks bei der Umsetzung mit der Alkalimetallverbindung und Wasserstoff besonders reaktiv ist und zu einer höheren Ausbeute an Alkalimetallhydrid führt verglichen mit anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen, insbesondere verglichen mit anderen Kokssorten.

20

Wasserstoff

Der eingesetzte Wasserstoff kann ebenfalls verschiedenen Ursprungs sein. Der Wasserstoff kann beispielsweise durch Elektrolyse von Wasser, durch Reforming, durch die Umsetzung einer Kohlenstoffquelle mit Wasser (z.B. durch Vergasung oder durch die Umsetzung einer Kohlenstoffquelle mit Wasser unter kritischen Bedingungen) oder durch die Shift-Reaktion gewonnen werden.

Die Elektrolyse von Wasser wird bereits großtechnisch durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der für die Elektrolyse benötigte Strom mit Windkraft gewonnen. Windkraftanlagen sind umweltfreundlich, da sie die natürliche Kraft des Windes ausnützen und keine Abgase oder Abfallprodukte liefern. Allerdings hängt die hergestellte Strommenge von den herrschenden Windverhältnissen ab und kann nicht bedarfsgerecht kontrolliert werden. Aus diesen Gründen ist die Einspeisung von Strom aus Windparks in das allgemeine Stromnetz problematisch. Die Verwendung von Strom aus Windenergie zur Herstellung von

35

Alkalimetallhydriden bietet die Möglichkeit, die Energie in einer stabilen und lagerfähigen Form zu speichern. In einer weiteren Ausführungsform kann der für die Elektrolyse benötigte Strom durch Solarenergie gewonnen werden, da dieser Strom Schwankungen in Abhängigkeit von der Sonneneinstrahlung unterliegt. Auch hier
5 bietet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit die durch Solarkraft gewonnene Energie in Form von Alkalimetallhydrid zu speichern. Selbstverständlich können andere konventionelle oder alternative Energiequellen, wie Wasserkraft, ebenfalls verwendet werden.

10 Reforming-Verfahren sowie die Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas werden derzeit ebenfalls großtechnisch zur Herstellung von Wasserstoff eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann Vergasung zur Bereitstellung von Wasserstoff verwendet werden. Bei der Vergasung wird eine kohlenstoffhaltige
15 Substanz mit Wasser (bevorzugt Wasserdampf) und gegebenenfalls Sauerstoff oder Luft umgesetzt. Als kohlenstoffhaltige Substanzen können die vorstehend Erwähnten und Biomasse aufgeführt werden. In Hinblick auf die Umweltverträglichkeit des Verfahrens ist die Vergasung von Biomasse vorteilhaft.

20 Die Vergasung von Biomasse (oder von anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen) wird beispielsweise durch eine autotherme oder allotherme Vergasung durchgeführt. Bei der Erhitzung der Biomasse entstehen je nach den eingestellten Vergasungsbedingungen Pyrolysegase und/oder Koks. Zunächst entsteht als rohes Pyrolysegas ein Gemisch aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff,
25 Kohlenwasserstoffe (z.B. Methan und höhere Kohlenwasserstoffe) sowie Teerstoffe. Die Kohlenwasserstoffe werden unter Bildung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff weiter vergast. Der Wasserstoff kann aus diesem Gemisch nach bekannten Verfahren abgetrennt werden. Gegebenenfalls kann die Wasserstoffausbeute durch eine Shift-Reaktion weiter erhöht werden. Als
30 Nebenprodukt verbleibt ein Restgas, das zur Wärmeerzeugung verwendet werden kann. Die erzeugte Wärme kann beispielsweise bei der Umsetzung der Kohlenstoffquelle mit Wasser oder bei der Umsetzung der Alkalimetallverbindung zu einem Alkalimetallhydrid verwendet werden. Alternativ kann es anderen Verwendungen zugeführt werden, beispielsweise der Strom- und/oder
35 Wärmeversorgung.

Die Vergasung der Pyrolysegase, die sich bei der Erhitzung von Biomasse bilden, erfordert grundsätzlich weniger thermische Energie als die Vergasung des entstehenden Kokes. Pyrolysegase entstehen bei Erhitzung der eingespeisten Biomasse über ca. 350 °C und vergasen bei höheren Vergasertemperaturen sowohl bei autothermer als auch bei allothermer Reaktionsführung innerhalb von Sekunden. Die Verweilzeit von Pyrolysekoks im Reaktor muss dagegen im Stundenbereich liegen, um eine vollständige Umsetzung erreichen zu können. Bei limitierter Wärmeeinspeisung und aufgrund der schnelleren Kinetik ist folglich die Vergasung von Pyrolysegas bevorzugt. Durch die Einstellung der Temperatur, der Verweilzeit und des Durchsatzes an Biomasse kann somit die Vergasung so geführt werden, dass hauptsächlich Wasserstoff, hauptsächlich Koks oder ein Gemisch aus beiden bei der Vergasung entsteht. Falls hauptsächlich Wasserstoff entsteht, kann das erfindungsgemäße Verfahren mit dem biogenen Wasserstoff und mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz aus einer anderen Quelle durchgeführt werden. Falls hauptsächlich Koks entsteht kann das erfindungsgemäße Verfahren mit dem biogenen Koks und mit Wasserstoff aus einer anderen Quelle durchgeführt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden sowohl der Wasserstoff als auch die kohlenstoffhaltige Substanz durch Vergasung, insbesondere von Biomasse, hergestellt. Dann können beide Ausgangssubstanzen in einem Schritt hergestellt werden.

Geeignete Vergaser sind kommerziell beispielsweise von den Firmen CHOREN (Freiberg, Sachsen, Deutschland), MTCI/TCI (USA) und FERCO (USA) erhältlich. Die meisten Biomassevergaser sind Wirbelbettvergaser. Bei Temperaturen von 750 bis 850 °C entstehen hauptsächlich wasserstoffhaltige Pyrolysegase. Bei einer Temperaturabsenkung unter ca. 600 °C wird der als Zwischenprodukt im Reaktor entstehende Koks nicht mehr vergast, sondern fällt in Verbindung mit wasserstoffhaltigen Pyrolysegasen als Produkt an.

Bei allothermen (Wasserdampf-) Vergasern wird die Prozeßwärme extern bereitgestellt und durch ein Wärmeträgermedium oder über spezielle Wärmetauscher in das Wirbelbett eingeführt.

Im Battelle Columbus Verfahren (Reaktoren sind kommerziell von der Fa. FERCO erhältlich) wird nicht vergastetes Pyrolysekoks, der mit dem Wirbelbettsand aus dem Reaktor ausgeführt wird, in einem getrennten Reaktor verbrannt. Danach wird der

erhitzte Sand wieder in den Reaktor zurückgeführt. Aufgrund der limitierten Wärmekapazitäten, umlaufenden Mengen und Temperaturen des Sandes oder eines anderen festen Wärmeträgermediums ist die eingetragene Wärmeleistung limitiert und reicht nicht zur Vergasung des Pyrolysekoks aus. Diese und ähnliche Verfahren, in denen Wärme über erhitzte Stahl- oder Korundkugeln in ein Wirbelbett eingeführt werden, können als "partielles Steamreforming" bezeichnet werden, da nur eine Teilvergasung mit Wasserdampf stattfindet.

Beim "vollständigen Steamreforming" müssen spezielle Wärmetauscher mit besonders hoher spezifischer Wärmedichte (z.B. mindestens $150 \text{ Watt/}^\circ\text{C}\cdot\text{m}^2$) soviel Wärme in das Wirbelbett eintragen, dass auch der Koks vergast werden kann. Als zweite Wärmequelle kann der als Reaktions- und Fluidisierungsmedium eingespeiste 600 bis 650 °C heiße Dampf dienen. Solche Vergaser sind von ThermoChem, Inc. (Baltimore, USA) erhältlich.

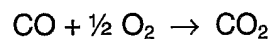
Abgesehen von autothermen und allothermen Vergasungsverfahren können Verfahren zur Umsetzung einer Kohlenstoffquelle mit Wasser unter kritischen Bedingungen (Druck und/oder Temperatur) verwendet werden. Als Produkte können Kohlenstoff, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe sowie Wasserstoff erhalten werden, die in der Umsetzung der Alkalimetallverbindung eingesetzt werden können.

Eine Verbesserung der Wasserstoffausbeute, insbesondere bei Biomasse, kann erreicht werden, wenn eine Alkalimetallverbindung (beispielsweise Carbonat, Sulfid oder Hydroxid; bevorzugt Hydroxid) bei der Vergasung zugesetzt wird. Bevorzugt wird 5 bis 10 Gewichts-% Alkalimetallverbindung bezogen auf das Gewicht der Kohlenstoffquelle zugegeben. Die Zugabe der Alkalimetallverbindung reduziert die Menge an langkettigen Kohlenwasserstoffen, die in den Endprodukten enthalten sind, und führt somit zu einer höheren Ausbeute an Wasserstoff.

Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung von erneuerbaren Energiequellen, wie Biomasse, Windkraft, Wasserkraft, Solarkraft und dergleichen, bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen der Reaktion ist, dass im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren die Herstellung des Wasserstoffs CO_2 -reduziert oder CO_2 -neutral durchgeführt werden kann.

Die Alkalimetallverbindung, die kohlenstoffhaltige Substanz und Wasserstoff werden in einem carbothermischen Prozess zu Alkalimetallhydrid umgesetzt. Derartige carbothermische Prozesse sind bekannt und beispielsweise in US-A-2,884,311 beschrieben. Die in diesem Patent beschriebene Vorgehensweise wird hier durch
5 Bezugnahme eingefügt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf diese spezielle Vorgehensweise beschränkt. Vielmehr werden die Ausgangsverbindungen bei etwa 600 bis 850 °C umgesetzt. Somit liegen die benötigten Temperaturen deutlich niedriger als die Temperaturen, die zur Herstellung von Alkalimetall durch carbothermische Verfahren benötigt werden. Dies führt zu Kostenersparnissen
10 sowohl bei der Durchführung des Verfahrens als auch bei der Anschaffung der Reaktoren und gewährleistet einen störungsfreien Dauerbetrieb.

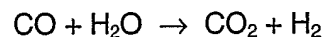
Am Beispiel von Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallhydroxiden und Alkalimetalloxiden wird die Umsetzung in Figur 1 erläutert, wobei M für Alkalimetall
15 steht. Als Reaktionsprodukte entstehen Alkalimetallhydrid, Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasser. Das entstandene Kohlenmonoxid kann mit Sauerstoff (beispielsweise Luftsauerstoff) zu Kohlendioxid umgesetzt werden:



20

Die dabei freigesetzte Wärme kann zur Beheizung des Gemisches in dem carbothermischen Prozess verwendet werden. Hierdurch kann Energie eingespart werden. Es ist ebenfalls möglich das entstandene Kohlenmonoxid mit Wasserdampf in einer Shift-Reaktion zu Wasserstoff und Kohlendioxid umzusetzen:

25



Der Wasserstoff kann wiederum in den carbothermischen Prozess als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.

30

Sowohl die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid als auch die Shift-Reaktion können nach bekannten Verfahren durchgeführt werden.

Die Wärme, die für die Durchführung des carbothermischen Prozesses notwendig ist,
35 kann durch verschiedene Verfahren entweder alleine oder in Kombination erzeugt werden. Abgesehen von der Verwendung der Wärme, die durch die Umsetzung von

Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid frei wird, kann Wärme durch elektrische Beheizung oder durch anderen Verfahren (z.B. Verbrennungswärme, Prozeßwärme aus anderen Verfahren, etc.) zugeführt werden. Falls eine elektrische Beheizung gewählt wird, kann dafür Strom bevorzugt aus Wind-, Wasser- oder Solarenergie verwendet werden. Alternativ können Wasserstoff und Sauerstoff, z.B. aus einem Elektrolyseur, in den Reaktor für die Umsetzung der Alkalimetallverbindung mit der kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff zugeführt werden. Dort reagiert der Sauerstoff mit dem in der Umsetzung entstehenden Kohlenmonoxid und/oder mit Wasserstoff und erzeugt Wärme für die endotherme Reaktion.

10

Das in dem carbothermischen Prozess erhaltene Alkalimetallhydrid kann bis zur gewünschten Herstellung von Wasserstoff gelagert werden. Hierdurch kann die Herstellung von Alkalimetallhydrid sowohl zeitlich als auch örtlich von der Herstellung von Wasserstoff entkoppelt werden. Damit kann beispielsweise Alkalimetallhydrid zentral hergestellt werden, während Wasserstoff dezentral vom Endverbraucher hergestellt wird. Alkalimetallhydrid kann je nach den Erfordernissen des Herstellungsbetriebs beispielsweise kontinuierlich oder nur wenn ausreichend Energie zur Verfügung steht (z.B. Windkraftanlagen, Solaranlagen) hergestellt werden, wodurch das erfindungsgemäße Verfahren eine optimale Anpassungsfähigkeit für die verschiedensten Bedürfnisse aufweist.

20

Das Alkalimetallhydrid kann entweder als solches, in Form von umhüllten Stücken, wie etwa in US-A-5,728,464 oder US-A-5,817,157 beschrieben, oder in jeder anderen Form vor der Herstellung von Wasserstoff gelagert werden.

25

Falls gewünscht kann das mit dem carbothermischen Prozess erhaltene Alkalimetallhydrid vor der Hydrolyse zu einem komplexen Hydrid umgesetzt werden. Komplexe Hydride sind Hydride mit Alkalimetall und mindestens einem weiteren Element. Beispiele hierfür sind bor- und aluminiumhaltige Hydride. Diese können nach bekannten Verfahren, wie das Schlesinger Verfahren, aus dem Alkalimetallhydrid hergestellt werden und anschließend (ggf. nach einer Lagerung) bei Bedarf hydrolysiert werden.

30

Die Verfahren zur Durchführung der Hydrolyse der Alkalimetallhydride oder der komplexen Hydride sind nicht besonders beschränkt und hängen von der Verwendung des Wasserstoffs ab. So soll beispielsweise bei einem Kraftfahrzeug der

35

Wasserstoff in Abhängigkeit von den starken Lastwechseln bereitgestellt werden, während er bei der Verwendung in einer Brennstoffzelle eher mit einer konstanten Rate bereitgestellt werden soll. Verfahren zur Hydrolyse sind auf den jeweiligen Fachgebieten bekannt. Gegebenenfalls kann der Wasserstoff auf den gewünschten
5 Druckniveau freigesetzt werden.

Der erhaltene Wasserstoff kann in allen üblichen Anwendungsgebieten eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Pulvermetallurgie, die Lebensmittelherstellung, die Herstellung von Kosmetika und Pharmazeutika, Wasserstofftankstellen,
10 Wasserstoff-betriebene Kraftfahrzeuge, Brennstoffzellen und dergleichen. Falls gewünscht kann der Wasserstoff komprimiert oder verflüssigt werden.

Bei der Hydrolyse fällt neben Wasserstoff Alkalimetallhydroxid in Form einer wässrigen Lösung an. Das Alkalimetallhydroxid kann als Nebenprodukt einer weiteren
15 Verwendung zugeführt werden oder nach einer entsprechenden Aufarbeitung in den carbothermischen Prozess zurückgeführt werden. Im Falle von Hydroxiden als Alkalimetallverbindung muss die wässrige Alkalimetallhydroxidlösung lediglich eingedampft werden, wodurch eine besonders einfache Verfahrensführung ermöglicht wird. Bei anderen Alkalimetallverbindungen als Ausgangsmaterialien in
20 dem carbothermischen Prozess müssen weitere Zwischenschritte zur Umwandlung des Alkalimetallhydroxids in die entsprechende Alkalimetallverbindung durchgeführt werden.

Durch die Rückführung des Alkalimetallhydroxids in den carbothermischen Prozess
25 werden Abfälle vermieden, und es wird eine besonders umweltfreundliche Verfahrensführung erreicht. Außerdem ist eine Schonung relativ begrenzter Mineralvorkommen, z.B. Lithiumvorkommen, durch die Wiederverwendung im Verfahren (Recycling) möglich.

30 Eine mögliche Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann anhand des Beispiels einer Wasserstofftankstelle erläutert werden. Allerdings ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf diese Anwendung beschränkt. In analoger Weise kann das erfindungsgemäße Verfahren bei mit Wasserstoff betriebenen Kraftfahrzeugen, Brennstoffzellen und in den oben erwähnten anderen
35 Anwendungsgebieten verwendet werden.

Alkalimetallhydrid wird erfindungsgemäß hergestellt und beispielsweise in Form von Pellets, die gegebenenfalls umhüllt sind, an eine Wasserstofftankstelle geliefert. Dort kann es zunächst gelagert werden bis es bei Bedarf, z.B. wenn ein Kraftfahrzeug betankt werden soll, hydrolysiert wird, um Wasserstoff zu erzeugen. Der Wasserstoff wird in den Tank des Kraftfahrzeugs gefüllt. Die entstehende wässrige Alkalimetallhydroxidlösung kann gesammelt und anschließend an den Hersteller des Alkalimetallhydrids zurückgeschickt werden.

Anstatt das Alkalimetallhydrid zu hydrolysieren kann es in einer anderen Ausführungsform thermisch in Alkalimetall und Wasserstoff umgewandelt werden. Diese Ausführungsform wird am Beispiel von Alkalimetallhydroxid in Figur 2 dargestellt. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht die umweltfreundliche Herstellung von Alkalimetall bei gleichzeitiger Herstellung von Wasserstoff. Die vorstehenden Ausführungen bezüglich der Umsetzung einer Alkalimetallverbindung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff gelten für diese Ausführungsform analog. Die thermische Umwandlung von Alkalimetallhydrid in Alkalimetall und Wasserstoff kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Die Temperatur der thermischen Umwandlung hängt von dem gewählten Alkalimetallhydrid ab und kann vom Fachmann geeignet gewählt werden.

Das für das Verfahren benötigte Wasserstoff kann durch eine Shift-Reaktion aus dem bei der Herstellung von Alkalimetallhydrid entstandenen Kohlenmonoxid und Wasserdampf hergestellt werden. In einer anderen Ausführungsform kann das Kohlenmonoxid mit Sauerstoff (beispielsweise Luftsauerstoff) zu Kohlendioxid umgesetzt werden und die entstandene Wärme kann bei der thermischen Umwandlung des Alkalimetallhydrids in Alkalimetall und Wasserstoff verwendet werden. Es ist ebenfalls möglich, den bei der Umwandlung von Alkalimetallhydrid in Alkalimetall entstandenen Wasserstoff zurückzuführen und bei der Herstellung von Alkalimetallhydrid als Ausgangsmaterial einzusetzen.

30

35

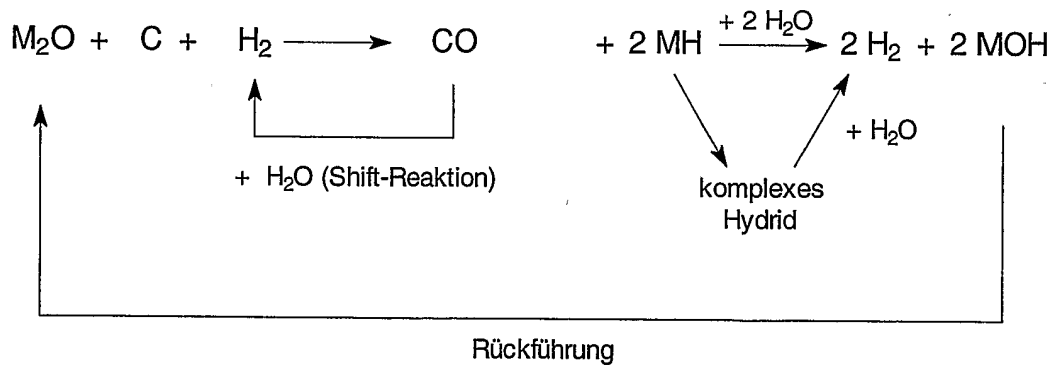
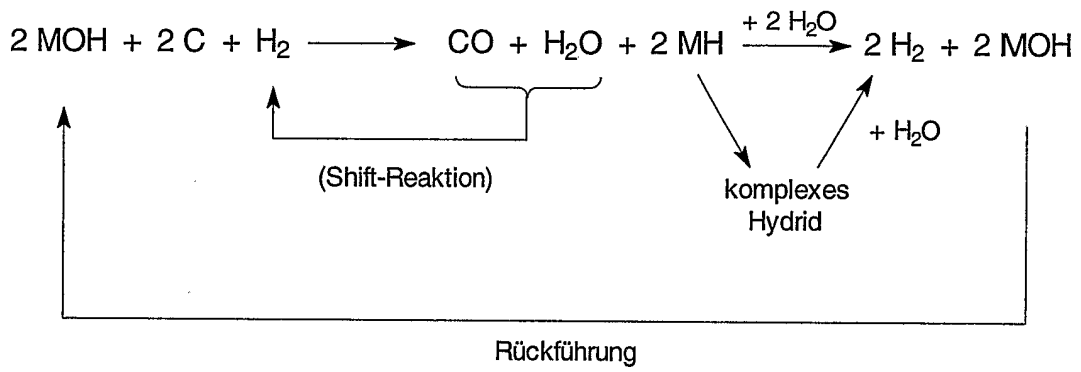
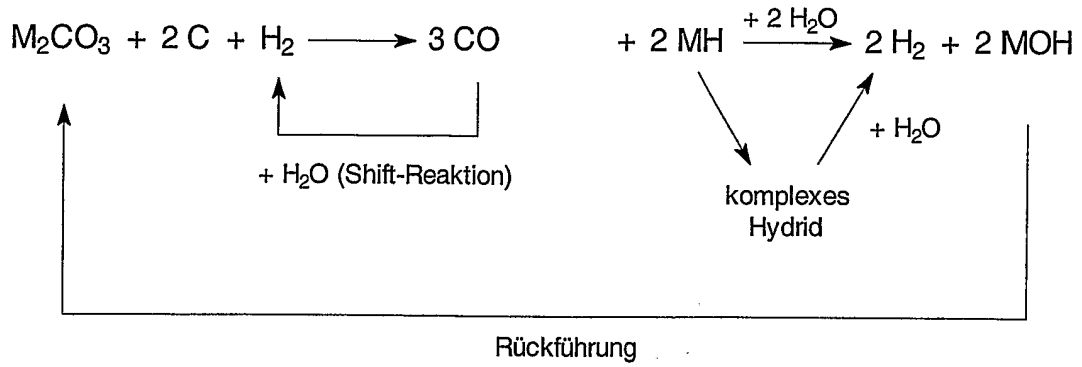
PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff, umfassend:
- (i) Umsetzen einer Alkalimetallverbindung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten; und
 - (ii) Umsetzen des erhaltenen Alkalimetallhydrids mit Wasser, um Wasserstoff und Alkalimetallhydroxid zu erhalten.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt (i) zusätzlich Kohlenmonoxid erhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, weiterhin umfassend die Schritte (iii) Umsetzen des Kohlenmonoxids mit Sauerstoff und (iv) Zuführen der resultierenden Reaktionswärme bei Schritt (i).
- 15
4. Verfahren nach Anspruch 2, umfassend die Schritte (v) Umsetzen des Kohlenmonoxids mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff und (vi) Zuführen des resultierenden Wasserstoffs zu Schritt (i).
- 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die Schritte (vii) ggf. Umwandeln des in Schritt (ii) erhaltenen Alkalimetallhydroxids in die Alkalimetallverbindung und (viii) Zuführen der Alkalimetallverbindung in Schritt (i).
- 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Alkalimetallverbindung ein Alkalimetallcarbonat, Alkalimetalloxid oder Alkalimetallhydroxid ist.
- 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Alkalimetallverbindung ein Alkalimetallhydroxid ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Alkalimetallverbindung eine Lithiumverbindung, eine Natriumverbindung oder eine Kaliumverbindung
- 35 ist.

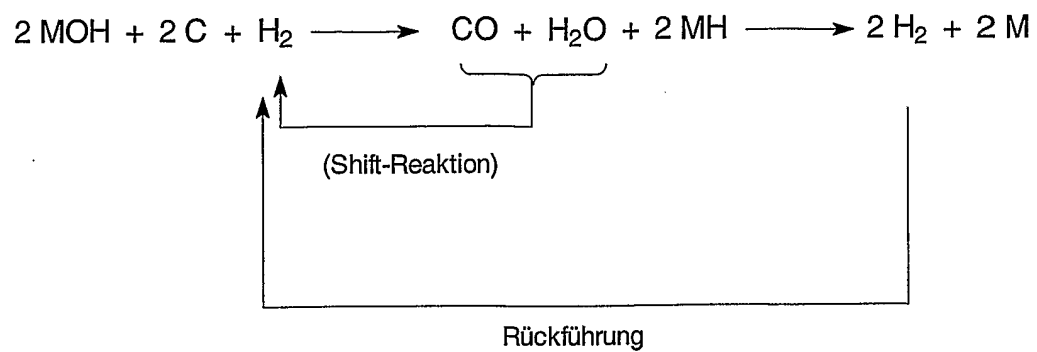
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die kohlenstoffhaltige Substanz Kohlenstoff, Kohlenwasserstoff oder Gemische davon enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die kohlenstoffhaltige Substanz biogener Koks ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Wasserstoff biogener Wasserstoff ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiterhin umfassend die Schritte (ix) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um eine kohlenstoffhaltige Substanz zu erhalten und (x) Zuführen der resultierenden kohlenstoffhaltigen Substanz in Schritt (i).
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiterhin umfassend die Schritte (xi) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um Wasserstoff zu erhalten und (xii) Zuführen des resultierenden Wasserstoffs in Schritt (i).
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei in Schritt (xi) zusätzlich eine kohlenstoffhaltige Verbindung erhalten wird und die erhaltene kohlenstoffhaltige Verbindung in Schritt (i) zugeführt wird.
15. Verfahren, umfassend die Schritte:
- (a) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um eine kohlenstoffhaltige Substanz zu erhalten; und
- (b) Umsetzen der erhaltenen kohlenstoffhaltigen Substanz mit Wasserstoff und einer Alkalimetallverbindung, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der Schritt (a) eine Vergasung oder eine Umsetzung unter kritischen Bedingungen umfaßt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei Schritt (a) eine autotherme oder allotherme Vergasung umfaßt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die Umsetzung in Schritt (a) eine Vergasung in Gegenwart von Alkalimetallhydroxid umfaßt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei die Kohlenstoffquelle Biomasse ist.
- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, weiterhin umfassend den Schritt (c) Umsetzen des in Schritt (b) erhaltenen Alkalimetallhydrids mit Wasser, um Wasserstoff und Alkalimetallhydroxid zu erhalten.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, weiterhin umfassend den Schritt (d) Umwandeln des in Schritt (b) erhaltenen Alkalimetallhydrids in Alkalimetall und Wasserstoff.
22. Verfahren, umfassend die Schritte:
- 15 (a) Umsetzen einer Kohlenstoffquelle mit Wasser, um Wasserstoff zu erhalten; und
(b) Umsetzen des erhaltenen Wasserstoff mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und einer Alkalimetallverbindung, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten.
- 20 23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der Schritt (a) eine Vergasung oder eine Umsetzung unter kritischen Bedingungen umfaßt.
24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei Schritt (a) eine autotherme oder allotherme Vergasung umfaßt.
- 25 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei in Schritt (a) zusätzlich eine kohlenstoffhaltige Substanz erhalten wird.
- 30 26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die in Schritt (a) erhaltene eine kohlenstoffhaltige Substanz in Schritt (b) als kohlenstoffhaltige Substanz eingesetzt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, wobei die Umsetzung in Schritt (a) eine Vergasung in Gegenwart von Alkalimetallhydroxid umfaßt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 27, wobei die Kohlenstoffquelle Biomasse ist.
- 5 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 28, weiterhin umfassend den Schritt (c) Umsetzen des in Schritt (b) erhaltenen Alkalimetallhydrids mit Wasser, um Wasserstoff und Alkalimetallhydroxid zu erhalten.
- 10 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 28, weiterhin umfassend den Schritt (d) Umwandeln des in Schritt (b) erhaltenen Alkalimetallhydrids in Alkalimetall und Wasserstoff.
31. Verfahren, umfassend die Schritte:
- 15 (i) Umsetzen einer Alkalimetallverbindung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz und Wasserstoff, um ein Alkalimetallhydrid zu erhalten; und
- (ii) Umwandeln des erhaltenen Alkalimetallhydrids in Alkalimetall und Wasserstoff.



Figur 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B3/04				
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 7 C01B				
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) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 5 817 157 A (CHECKETTS JED H) 6 October 1998 (1998-10-06) cited in the application the whole document	1-31		
X	US 5 728 464 A (CHECKETTS JED H) 17 March 1998 (1998-03-17) cited in the application the whole document	1-31		
P,A	FR 2 834 710 A (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE) 18 July 2003 (2003-07-18) claims 1-13	1-31		
----- -/--				
<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;"> <ul style="list-style-type: none"> *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;"> <ul style="list-style-type: none"> *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>			<ul style="list-style-type: none"> *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 	<ul style="list-style-type: none"> *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
<ul style="list-style-type: none"> *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 	<ul style="list-style-type: none"> *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			
24 September 2004	22/10/2004			
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 Arnotte, E			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005676

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AIELLO R ET AL: "Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 23, no. 12, 1 December 1998 (1998-12-01), pages 1103-1108, XP004141821 ISSN: 0360-3199 the whole document -----	1-31
A	EP 1 170 249 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9 January 2002 (2002-01-09) the whole document -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005676

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5817157	A	06-10-1998	US 5728464 A	17-03-1998
US 5728464	A	17-03-1998	US 5817157 A	06-10-1998
FR 2834710	A	18-07-2003	FR 2834710 A1	18-07-2003
EP 1170249	A	09-01-2002	JP 2002080202 A	19-03-2002
			EP 1170249 A1	09-01-2002
			US 2002025462 A1	28-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005676

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B3/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 817 157 A (CHECKETTS JED H) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-31
X	US 5 728 464 A (CHECKETTS JED H) 17. März 1998 (1998-03-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-31
P,A	FR 2 834 710 A (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE) 18. Juli 2003 (2003-07-18) Ansprüche 1-13	1-31
	----- -/-- -----	

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 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/2004

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

Arnotte, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	AIELLO R ET AL: "Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, Bd. 23, Nr. 12, 1. Dezember 1998 (1998-12-01), Seiten 1103-1108, XP004141821 ISSN: 0360-3199 das ganze Dokument -----	1-31
A	EP 1 170 249 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9. Januar 2002 (2002-01-09) das ganze Dokument -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005676

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5817157 A	06-10-1998	US 5728464 A	17-03-1998
US 5728464 A	17-03-1998	US 5817157 A	06-10-1998
FR 2834710 A	18-07-2003	FR 2834710 A1	18-07-2003
EP 1170249 A	09-01-2002	JP 2002080202 A EP 1170249 A1 US 2002025462 A1	19-03-2002 09-01-2002 28-02-2002