

19



Octrooi­centrum
Nederland

11 1031148

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1031148

51 Int.Cl.:
H01M8/22 (2006.01)
H01M8/24 (2006.01)

H01M8/08 (2006.01)
B01D61/44 (2006.01)

22 Ingediend: 14.02.2006

41 Ingeschreven:
16.08.2007 I.E. 2007/1073 Octrooihouder(s):
Redstack B.V. te Sneek.47 Dagtekening:
16.08.200772 Uitvinder(s):
Hubertus Victor Marie Hamelers te Heelsum.
Jan Willem Post te Hoevelaken.
Sybrandus Jacob Metz te Heerenveen.45 Uitgegeven:
01.10.2007 I.E. 2007/1074 Gemachtigde:
Dr.Ir. H.W. Prins c.s. te 2502 EN Den Haag.

54 Inrichting voor het uitvoeren van een omgekeerd elektrolyse proces en werkwijze voor het uitvoeren van een omgekeerd elektrolyse proces.

57 De uitvinding heeft betrekking op een inrichting voor het uitvoeren van een omgekeerde elektrolyse reactie. De inrichting omvat een aantal anodecompartimenten voorzien van een anode en een aantal van de anodecompartimenten gescheiden kathodecompartimenten voorzien van een kathode. De anode- en kathodecompartimenten worden gescheiden door een aantal kation- en anionuitwisselingsmembranen, die alternerend tussen de kathode en anode geplaatst zijn. Tussen deze kation- en anionuitwisselingsmembranen worden compartimenten, de elektrolytcompartimenten gevormd. In de elektrolytcompartimenten zijn alternerend laag osmotische elektrolytoplossingen, met lage elektrolytconcentraties en, hoog osmotische elektrolytoplossingen, met elektrolytconcentraties hoger dan de laag osmotische elektrolytoplossingen geplaatst. De inrichting wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van een fluidum omvattende Fe(III) en Fe(II) in respectievelijk de kathode- en anode compartimenten. Volgens een verder aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het genereren van elektrische energie, waarbij gebruik wordt gemaakt van de inrichting volgens de uitvinding.

NL C 1031148

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Octrooi­centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

Inrichting voor het uitvoeren van een omgekeerd elektrolyse proces en werkwijze voor het uitvoeren van een omgekeerd elektrolyse proces.

5 De onderhavige uitvinding heeft volgens een eerste aspect betrekking op een inrichting voor het uitvoeren van een omgekeerd elektrolyse proces.

Volgens een verder aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het genereren van
10 elektrische energie, waarbij gebruik wordt gemaakt van de inrichting volgens de uitvinding.

Elektrolyse is een proces dat onder andere wordt toegepast bij de productie van drinkwater uit zout- of brakwater. In dit proces worden een aantal anion- en
15 kationuitwisselingsmembranen alternerend tussen een anode en kathode geplaatst. Indien een voedingstroom met zout- of brakwater wordt gepompt door de compartimenten die tussen de anion- en kationuitwisselingsmembranen worden gevormd, vindt er geen gerichte verplaatsing van ionen tussen de compartimenten
20 plaats, zolang er geen spanning wordt aangebracht tussen de anode en kathode. Wordt echter een spanning aangebracht tussen de anode en kathode, dan zijn de positieve ionen geneigd om naar de kathode te bewegen, terwijl de negatieve ionen geneigd zullen zijn om naar de anode te bewegen. De
25 negatieve ionen kunnen de kationuitwisselingsmembranen echter niet passeren en de positieve ionen kunnen de anionuitwisselingsmembranen niet passeren. Het resultaat hiervan is, dat de aanvankelijk identieke voedingsstromen veranderen in alternerend geconcentreerde en verdunde
30 elektrolytoplossingen.

Het bovenbeschreven elektrolyse proces kan worden omgekeerd om elektrische energie op te wekken. Dit principe van elektriciteitsopwekking met behulp van omgekeerde

elektrodialyse werd reeds in 1955 beschreven in GB731729. Bij omgekeerde elektrodialyse worden aldus tevens een aantal anion- en kationuitwisselingsmembranen alternerend tussen een anode en kathode geplaatst. Echter, de compartimenten die
5 tussen de anion- en kationuitwisselingsmembraan worden gevormd, worden nu geladen met alternerend geconcentreerde en verdunde elektrolytoplossingen, zoals zout- of brakwater en zoetwater. Een eenheid van een anionuitwisselingsmembraan en een kationuitwisselingsmembraan, waarvan één hiervan een
10 geconcentreerde en een verdunde elektrolytoplossingen scheidt en de ander één van de elektrolytoplossingen aan de andere zijde afschermt, wordt aangeduid als een dialytische cel.

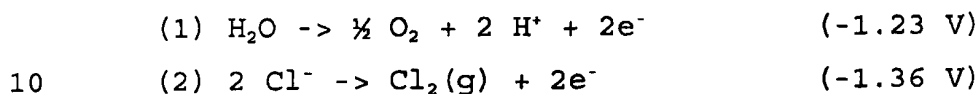
Ten gevolge van de concentratieverschillen tussen de geconcentreerde en verdunde elektrolytoplossingen zullen
15 ionen van hoge naar lage concentraties willen bewegen om de concentraties te nivelleren. Anionen kunnen hierbij echter niet de kationuitwisselingsmembranen passeren en worden enkel doorgelaten door de anionuitwisselingsmembranen. Voor kationen geldt het omgekeerde.

20 Door deze beperking van de bewegingsvrijheid van de kat- en anionen zal een netto transport van kat- en anionen in tegengestelde richting plaatsvinden. Voorwaarde voor dit tegengesteld ionen transport is dat de elektrische neutraliteit van de oplossingen behouden blijft. In de
25 dialytische cel gebeurt dit doordat op het moment van het in- of uitreden van een kation een anion uit- of intreedt. Echter in de buitenste compartimenten, waar de elektroden zijn geplaatst, is dit niet mogelijk. In deze elektrodecompartimenten wordt de elektrische neutraliteit
30 behouden doordat aan de anode oxidatieve en aan de kathode reductieve dissociatie van water plaatsvindt. Hierbij wordt zuur of base gevormd. Tevens is het mogelijk dat elektrolyten, zoals Cl^- deelnemen aan oxidatie of reductie

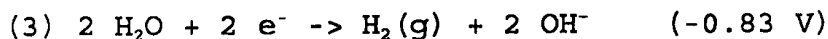
reacties. Door de anode en kathode elektrisch te verbinden kunnen elektronen van de anode naar de kathode lopen, waardoor een elektrische stroom wordt gecreëerd.

5 De reacties die plaatsvinden in de anode en kathode compartimenten kunnen als volgt worden weergegeven:

Anode reactie(s):



Kathode reactie:



15 Een probleem dat gepaard gaat met de bovengenoemde oxidatie en reductie reacties aan de anode en kathode is dat een energie investering in de vorm van een overpotentialaal gemaakt dient te worden om deze reacties te laten plaatsvinden. Algemeen wordt aangenomen, dat deze
 20 overpotentialaal voor een omgekeerde elektrodialyse cel rond de 6 V ligt. Een gemiddelde omgekeerde elektrodialyse cel, die zeewater en rivierwater toepast heeft een membraan potentiaal van ongeveer 80 mV. Dit betekent, dat meer dan 70 membranen vereist zijn om voldoende elektrisch potentiaal op te leveren
 25 om de elektrodereacties te doen plaatsvinden.

Verder kan de vorming van gassen complicaties opleveren. Derhalve dienen gevormde gassen zo snel as mogelijk verwijderd te worden. Hiervoor is een separate gas behandelingsinstallatie vereist.

30 Tevens kan de hoge pH in het kathode compartiment leiden tot problemen door vorming van aanslag van bijvoorbeeld calciumcarbonaat.

Om deze problemen te overwinnen hebben J. Jugarczinski en R. Kramer (Ind. Chem. Process. Des. Dev. 1986, 25, 443-449) een combinatie van twee elektrochemische halfcellen en een omgekeerd elektrodialyse apparaat getest.

5 Het door hun geteste apparaat heeft elektroden vervaardigd uit zinkfolie. In de elektrode compartimenten is verder een geconcentreerde zoutoplossing aanwezig, die zinkchloride omvat. Door het gebruik van zink elektroden en de aanwezigheid van zinkchloride kan gebruik worden gemaakt van

10 de navolgende elektrode reactie: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$. Deze reactie verloopt aan de anode in de richting van de oxidatieve reactie en aan de kathode in de richting van de reductieve reactie.

Dit systeem heeft echter het nadeel dat de massa en

15 het oppervlak van de elektroden niet goed gedefinieerd zijn, doordat de anode oplost en de kathode groeit. Hierdoor is regeneratie van de elektroden door middel van fase omkering noodzakelijk.

Verder vereisen de gebruikte elektrochemische half-

20 cellen nog steeds relatief hoge overpotentialen.

Bovendien gaat het gebruik van zink gepaard met risico's vanwege de toxiciteit van dit element, met name in oplosbare vorm.

De onderhavige uitvinding heeft tot doel een

25 verbetering te bieden met betrekking tot de bovengenoemde nadelen van de omgekeerde elektrodialyse processen uit de stand der techniek.

Gevonden is dat een of meer van de bovengenoemde problemen kunnen worden overwonnen door gebruik te maken van

30 het Fe(II)/Fe(III) redoxkoppel voor de overdracht van elektronen van en naar de anode en kathode. De uitvinding heeft derhalve volgens een eerste aspect betrekking op een inrichting volgens conclusie 1.

De inrichting volgens de uitvinding is toepasbaar voor het uitvoeren van een omgekeerde elektrodialyse rectie. De vakman zal begrijpen aan welke basis vereisten een dergelijke inrichting dient te voldoen.

5 De inrichting volgens de uitvinding omvat een aantal anodecompartiment voorzien van een anode, die geplaatst is in een anodefluidum en een aantal van de anodecompartimenten gescheiden kathodecompartimenten voorzien van een kathode, die geplaatst is in een kathodefluidum. Aldus zijn de anode-
10 en kathodecompartiment geschikt om het anode- en kathodefluidum te houden. De term fluidum omvat in het kader van de huidige uitvinding alle media, waarin laag moleculaire moleculen en/of ionen ($M_w < 300 \text{ Da}$) diffusie beweging kunnen ondergaan inclusief een gel, waarin de diffusie beweging
15 enigszins kan zijn beperkt. Het fluidum omvat bij voorkeur een waterig medium, inclusief een gel op water basis. Met een aantal wordt in deze aanvraag tenminste één bedoeld.

De anode en kathode zijn vervaardigd van geschikte materialen. De keuze van geschikte materialen voor de anode
20 en kathode ligt binnen het bereik van de kennis van de deskundige. Bijvoorbeeld kan worden gekozen uit koolstof of een ander geleidend materiaal. Het gebruik van koolstof heeft bijzondere voorkeur vanwege de goede elektrische geleiding, de kostprijs en chemische inertie van dit materiaal.

25 De anode- en kathodecompartimenten worden van elkaar gescheiden door een aantal kation- en anionuitwisselingsmembranen, die alternerend tussen de kathode en anode geplaatst zijn. Kation- en anionuitwisselingsmembranen zijn bekend in het vakgebied. De
30 onderhavige uitvinding stelt geen bijzondere vereisten aan de Kation- en anionuitwisselingsmembranen, die worden toegepast, naast de vereisten die er zijn voor een juiste werking van een omgekeerde elektrodialyse inrichting. Deze zijn met name,

dat een kationuitwisselingsmembraan in hoofdzaak geen anionen doorlaat en een anionuitwisselingsmembraan in hoofdzaak geen kationen doorlaat. Tevens heeft het de voorkeur, indien anion- en kationuitwisselingsmembranen in hoofdzaak geen water doorlaten.

Voorbeelden van geschikte anionuitwisselingsmembranen, zijn Aciplex A201 (Asahi Chemical industry Co., Japan), Selemion ASV (Asahi Glass Co.Ltd, Japan), FAS (Fuma-tech, GMBH, Duitsland), AR204szra (Ionics, Inc, Verenigde Staten van Amerika), Neosepta AM-1 (Tokuyama Co., Japan), Ralex AMH-PES (Mega, Tsjechië).

Voorbeelden van geschikte kationuitwisselingsmembranen, zijn Aciplex K-501SB (Asahi Chemical Industry Co., Japan), Nafion N-117 (DuPont Co., VS), FKS (FuMA-Tech GmbH, Duitsland), Neosepta CMX (Tokuyama Co., Japan), Ralex CM-PES (Mega, Tsjechië).

Omdat het voornaamste vereiste is dat de kation- en anionuitwisselingsmembranen alternerend tussen de kathode en anode geplaatst zijn kan het aantal kationuitwisselingsmembranen groter zijn dan het aantal anionuitwisselingsmembranen. Op alternatieve wijze kan het aantal anionuitwisselingsmembranen groter zijn dan het aantal kationuitwisselingsmembranen. Daar hierbij nog moet worden voldaan aan het vereiste dat de kation- en anionuitwisselingsmembranen alternerend aanwezig zijn zal het aantal kation- en anionuitwisselingsmembranen hooguit één verschillen.

Tussen de kation- en anionuitwisselingsmembranen worden compartimenten, de elektrolytcompartimenten, gevormd. Deze elektrolytcompartimenten zijn alternerend gevuld met laag osmotische elektrolytoplossingen met lage elektrolytconcentraties en, hoog osmotische elektrolytoplossingen, met elektrolytconcentraties hoger dan

de laag osmotische elektrolytoplossingen. Met de term elektrolytoplossing wordt bedoeld een oplossing van een aantal positief en negatief geïoniseerde chemische species. Aldus scheidt elk kation- of anionuitwisselingsmembraan een elektrolytoplossing met een hoge elektrolytconcentratie van een elektrolytoplossing met een lage elektrolytconcentratie. Begrepen dient te worden, dat hoog en laag relatieve termen zijn. Het is ook de relatieve verhouding van de elektrolytconcentraties in twee aangrenzende elektrolytcompartimenten, die de drijvende kracht achter het ionen transport oplevert.

Aldus kan een elektrolytoplossing, afhankelijk van de vergelijkingsoplossing, waarmee deze wordt vergeleken, onder bepaalde omstandigheden worden aangemerkt een hoge elektrolytconcentratie te hebben en onder andere omstandigheden een lage elektrolytconcentratie. Zo kan brakwater in vergelijking tot zoetwater een hoge elektrolytconcentratie hebben. In vergelijking tot zoutwater kan het echter een lage elektrolytconcentratie hebben. Verder kan zoutwater in vergelijking tot zoutwaterconcentraten, bijvoorbeeld verkregen uit elektrodialyse processen ten behoeve van de drinkwater productie, een lage elektrolytconcentratie hebben.

Het bovenstaande in acht nemende kunnen geschikte bronnen van elektrolytoplossingen met een hoge elektrolytconcentratie worden gekozen uit zoutwater, bijvoorbeeld uit zeeën of oceanen; brakwater, bijvoorbeeld uit mondingen van rivieren; zoutwaterconcentraten, bijvoorbeeld verkregen uit elektrodialyse processen. Elektrolytoplossingen met een lage elektrolytconcentratie kunnen worden gekozen uit zoetwater, bijvoorbeeld uit meren of rivieren; zoutwater, bijvoorbeeld uit zeeën of oceanen; of brakwater, bijvoorbeeld uit mondingen van rivieren.

zoutwaterconcentraten, bijvoorbeeld verkregen uit elektrodialyse processen. De elektrolytoplossingen met hoge en lage elektrolytconcentraties, worden bij voorkeur in een continue stroom door de elektrolytcompartimenten geleidt.

5 In de inrichting volgens de uitvinding wordt gebruik gemaakt van de volgende elektrode reactie: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$. Deze reactie verloopt aan de anode in de richting van de oxidatieve reactie en aan de kathode in de richting van de reductieve reactie.

10 Afhankelijk van de pH vormen Fe(II) en Fe(III) slecht oplosbare oxides/hydroxides. Het heeft de voorkeur om de vorming van dergelijke oxides/hydroxides te voorkomen. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding heeft het derhalve bijzondere voorkeur, indien Fe(II) en Fe(III) in
15 hoofdzaak in opgeloste vorm aanwezig zijn in het anode- en/of kathodefluidum, dat wil zeggen in de vorm van al dan niet gecomplexeerde ionen. Dit is bijvoorbeeld mogelijk door de pH van het anode- en/of kathodefluidum dusdanig te selecteren, dat de vorming van Fe(II) en Fe(III) oxides/hydroxides wordt
20 tegengegaan. Over het algemeen zijn lage pH waarden hiervoor geschikt. Derhalve voorziet de uitvinding volgens een voorkeursuitvoeringsvorm in een inrichting waarbij het anode- en/of kathodefluidum een pH waarde heeft van ongeveer 0-3, met meer voorkeur van ongeveer 2-3.

25 De concentratie Fe(III) ionen en Fe(II) ionen in opgeloste vorm heeft bij voorkeur een dusdanige waarde, dat stoftransport van het reagerend ijzerspecies (Fe(II) aan de anode en Fe(III) aan de kathode) niet limiterend is. Zoals voor de deskundige echter duidelijk zal zijn, is het
30 stoftransport van de ijzerspecies mede afhankelijk van de menging van het anode- en kathodefluidum en de stroomdichtheid door de anode/kathode. Op basis van zijn kennis zal de deskundige derhalve in staat zijn om geschikte

concentraties van Fe(III) ionen en Fe(II) ionen te bepalen bij de gebruikte procescondities. Een totale hoeveelheid opgelost ijzer (Fe(II) en Fe(III)) in de orde grootte van minimaal 5 mM, zoals minimaal 10 mM is over het algemeen 5 voldoende bij de gangbare proces condities voor een omgekeerd elektrodialyse proces.

Met betrekking tot de bovengrens van de concentratie van Fe(II) - en Fe(III) ionen zijn er nauwelijks beperkingen. De voornaamste beperking is dat het de voorkeur heeft indien 10 Fe(II) ionen en/of Fe(III) ionen in hoofdzaak in oplossing zijn en blijven. Derhalve wordt ijzer bij voorkeur toegevoegd tot maximaal 95%, met meer voorkeur maximaal 90%, met de meeste voorkeur maximaal 80% van de verzadigingsgraad (maximale oplosbaarheid), bij de heersende procescondities, 15 van het zout waarin het wordt toegevoegd. De deskundige zal begrijpen dat de verzadigingsgraad afhankelijk zal zijn van de proces condities, zoals temperatuur, pH en aanwezigheid van andere ionen in oplossing. Op basis van zijn kennis van het vakgebied zal de deskundige in staat zijn om de 20 verzadigingsgraad van ijzerzouten te bepalen.

Voor bepaalde zouten (bijvoorbeeld FeCl₃) ligt de verzadigingsgraad onder bepaalde condities zo hoog als rond 11 mol g/l. Aldus kan de totale hoeveelheid opgelost ijzer liggen binnen de spreiding van 5 mM - 10 M. Bij voorkeur ligt 25 de totale hoeveelheid opgelost ijzer binnen de spreiding van 10 mM - 1 M, met meer voorkeur van 10 mM - 200 mM.

Om verloop van de potentiaal van de kathode en anode te beperken heeft het verder de voorkeur, dat de fractie opgelost Fe(II) ten opzichte van de totale hoeveelheid 30 oplosbaar ijzer (Fe(II) + Fe(III)) in het anodefluidum ligt binnen de spreiding 0,2-0,8, bij voorkeur 0,4-0,6 en met meer voorkeur ongeveer 0,5 is. Voor het kathodefluidum ligt deze fractie bij voorkeur binnen de spreiding 0,8-0,2, bij

voorkeur 0,6-0,4 en met meer voorkeur is deze fractie ongeveer 0,5. Begrepen zal worden dat de fractie opgelost Fe(III) ionen in het anode- en kathodefluidum complementair is aan de fractie opgeloste Fe(II) ionen.

5 Fe(II) en Fe(III) kunnen in het systeem worden geïntroduceerd in de vorm van oplosbare zouten, zoals FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$, $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, of combinaties hiervan.

Het heeft verder in een voorkeursuitvoeringsvorm van de inrichting de voorkeur, indien er geen osmotisch druk
10 verschil is tussen het anode- en kathodefluidum en de elektrolytoplossingen in de direct aan het anode- en kathodecompartiment grenzende elektrolytcompartimenten. De osmotische druk van anode- en kathodefluidum kan worden aangepast door de concentratie van ijzer ionen aan te passen
15 en/of door toevoeging van andere oplosbare verbindingen, zoals elektrolyten, bijvoorbeeld NaCl of een ander zout.

Om te voorkomen, dat Fe(II) en/of Fe(III) uit de anode- en kathodecompartimenten stromen heeft het de voorkeur dat de scheiding tussen de anode- en kathodecompartimenten en
20 de aangrenzende elektrolytcompartimenten wordt gevormd door een membraan, dat een anionuitwisselingsmembraan omvat. Dit zal het geval zijn indien het aantal anionuitwisselingsmembranen groter is dan het aantal kationuitwisselingsmembranen. Hierdoor wordt tevens de kans
25 verkleind, dat protonen uit de kathode- en anodecompartimenten stromen. Dit heeft voordelen bij het in stand houden van een lage pH waarde in de kathode- en anodecompartimenten. Een anionuitwisselingsmembraan kan onder bepaalde omstandigheden echter toch netto transport van
30 protonen mogelijk maakt.

Gebleken is namelijk dat onder invloed van de membraanpotentiaal in een anionuitwisselingsmembraan water spitsing kan optreden, waarbij water moleculen worden

gesplitst in hydroxide anionen en protonen. Onder invloed van deze membraanpotentialiaal zullen namelijk negatief geladen groepen richting de anode en positieve groepen richting de kathode worden getrokken (of positieve groepen van de anode af worden geduwd en negatieve groepen van de kathode worden af geduwd). De membraanpotentialiaal is het gevolg van de verplaatsing van ionen in of uit de dialytische cel. De water splitsing kan een netto protonen transport naar het kathodecompartiment toe of van het anodecompartiment af opleveren.

Opgemerkt dient te worden dat een anionuitwisselingsmembraan het toestaat dat negatieve ionen worden uitgewisseld tussen de anode- en kathodecompartimenten en de aangrenzende elektrolytcompartimenten. Om dit te voorkomen verdient het de voorkeur om, indien een anionuitwisselingsmembraan wordt toegepast als scheiding tussen de anode- en kathodecompartimenten en de aangrenzende elektrolytcompartimenten, dat de negatieve ionen in deze compartiment een dusdanige eigenschappen hebben, dat zij moeilijk worden doorgelaten door het anionuitwisselingsmembraan. Dit kan bijvoorbeeld door gebruik te maken van anionen met een dusdanige dimensie, dat zij moeilijk worden doorgelaten door het anionuitwisselingsmembraan. Voorbeelden van dergelijke anionen omvatten citroenzuur of gesulfoneerde PEEK (polyetheretherketon) monomeren. Verder kan gebruik gemaakt worden van moleculen, die naast anionogene functionaliteiten tevens kationogene functionaliteiten bevatten (zwitterionen).

Op alternatieve wijze kan de scheiding tussen de anode- en kathodecompartimenten en de aangrenzende elektrolytcompartimenten gevormd worden door een bipolaire membraan, die een anionuitwisselingsmembraan en een kationuitwisselingsmembraan omvat. Bij gebruik van een

bipolairemembraan als scheiding tussen het
kathodecompartiment en het aangrenzend
elektrolytcompartimenten is het kation uitwisselend deel van
de bipolaire membraan naar de kathode toe gericht. Bij
5 gebruik van een bipolairemembraan als scheiding tussen het
anodecompartiment en het aangrenzend
elektrolytcompartimenten is het anion uitwisselend deel van
de bipolaire membraan naar de anode toe gericht. Tengevolge
van water splitsing in het bipolaire membraan kan op
10 vergelijkbare wijze als in een anionuitwisselingsmembraan
netto transport van protonen naar het kathodecompartiment en
uit het anodecompartiment plaatsvinden.

Volgens een verder uitvoeringsvorm omvat de
inrichting volgens de uitvinding middelen voor het
15 regenereren van het aan de anode verbruikte Fe(II) en/of het
aan de kathode verbruikte Fe(III). Door het regenereren van
Fe(II) en/of Fe(III) wordt een systeem gecreëerd met minimale
verliezen van de reagentia, die vereist zijn voor de
elektrode reacties.

20 Fe(II) kan bijvoorbeeld worden geregenereerd uit
Fe(III) door Fe(III) aan de kathode te reduceren tot Fe(II).
Dit kan eenvoudig weg aan de kathode geschieden. Fe(III) kan
bijvoorbeeld worden geregenereerd uit Fe(II) door Fe(II) aan
de anode te oxideren tot Fe(III). Dit kan eenvoudig weg aan
25 de anode geschieden. Aldus voorziet de uitvinding volgens een
verdere voorkeursuitvoeringsvormen in een inrichting waarbij
de middelen voor het regenereren van het aan de anode
verbruikte Fe(II) en het aan de kathode verbruikte Fe(III)
omvatten middelen om het kathodefluidum naar de anode over te
30 brengen en het anodefluidum naar de kathode over te brengen.

De middelen voor het over brengen van het anode- en
kathodefluidum kunnen alle middelen zijn die geschikt zijn om

een fluïdum over te brengen. Deze middelen kunnen reguliere leiding- en pompsystemen omvatten.

Het overbrengen van het anodefluïdum naar het kathodecompartment en van het kathodefluïdum naar het anodecompartment kan direct geschieden door het anode- en/of kathodefluïdum te verpompen. Het zal duidelijk zijn dat het anodefluïdum hierbij overgaat in het kathodefluïdum en andersom.

Er dient voorkomen te worden, dat de anode en kathode worden kortgesloten via een contact tussen het anode- en kathodefluïdum. Dit kan een verlies veroorzaken in het elektrisch rendement van het systeem. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm zijn in de inrichting volgens de uitvinding derhalve de middelen om het anodefluïdum naar de kathode over te brengen en/of de middelen om het kathodefluïdum naar de anode over te brengen dusdanig ingericht, dat kortsluiting van de anode en kathode via contact tussen het anode- en kathodefluïdum wordt voorkomen.

Om kortsluiting van de anode en kathode via contact tussen het anode- en kathodefluïdum te voorkomen is de inrichting volgens een voorkeursuitvoeringsvorm voorzien van een compartiment voor het houden van een hoeveelheid van het anodefluïdum, het anodefluïdum buffercompartment en een compartiment voor het houden van een hoeveelheid van het kathodefluïdum, het kathodefluïdum buffercompartment. De middelen om het anodefluïdum naar het kathodecompartment over te brengen zijn in deze uitvoeringsvorm geschikt om het anodefluïdum naar het anodefluïdum buffercompartment over te brengen en van daar uit naar het kathodecompartment over te brengen. De middelen om het kathodefluïdum naar het anodecompartment over te brengen zijn in deze uitvoeringsvorm geschikt om het kathodefluïdum naar het kathodefluïdum buffercompartment over te brengen en van daar

uit naar het anodecompartiment over te brengen. Doordat het anode- en kathodefluidum niet direct wordt overgebracht naar respectievelijk het kathode- en anodecompartiment, maar allereerst in de tussenliggende buffercompartimenten, kan
5 direct vloeistof contact tussen de anode- en kathodecompartimenten en daardoor kortsluiting van de anode en kathode worden voorkomen.

Het moment van regenereren van Fe(II) en/of Fe(III) kan gekozen worden op basis van meting van anode en/of
10 kathode potentiaal ten opzichte van een referentie elektrode, zoals de standaard waterstof elektrode of de Ag/AgCl elektrode. Indien de anode en/of kathode afwijkt van een voorafbepaalde referentiewaarde kan besloten worden om Fe(II) en/of Fe(III) te regenereren. Als alternatief kan de
15 coulombstroom dienen als meet parameter, voor het bepalen van het regeneratie moment. Door de coulombstroom te meten kan bepaald worden hoeveel elektronen door het elektrisch systeem zijn gestroomd en aldus kan bepaald worden hoeveel Fe(II) en Fe(III) aan de anode en kathode heeft gereageerd. Aldus kan
20 bepaald worden of regeneratie gewenst en/of noodzakelijk is. Tevens kan het verloop van de pH van het anode- en/of kathodefluidum worden gebruikt als meet parameter, waarvoor een referentie waarde kan worden vastgesteld. Voor elk elektron dat door de anode wordt opgenomen, dan wel aan de
25 kathode wordt afgegeven wordt nagenoeg irreversibel een proton uitgewisseld in die uitvoeringsvormen, die gebruik maken van anion uitwisselingsmembranen dan wel bipolaire membranen als scheiding tussen de anode- en kathode compartimenten en de elektrolytcompartimenten. Aldus is aan
30 de hand van het pH verloop tevens vast te stellen hoeveel Fe(II) en Fe(III) aan de anode en kathode heeft gereageerd. Verder is de pH waarde van bepaling voor het in oplossing houden van Fe(II) en Fe(III) ionen.

De uitvinding heeft volgens een verder aspect
betrekking op een werkwijze voor het genereren van
elektrische energie met behulp van de inrichting volgens de
uitvinding. In hoofdzaak omvat deze werkwijze het verschaffen
5 van een inrichting volgens de uitvinding en het op geschikte
wijze elektrisch verbinden van de anode en kathode, zodat een
gesloten elektrisch circuit wordt gevormd. De opwekking van
de elektrische energie zal verder als vanzelf verlopen. De
maatregelen die getroffen moeten worden om het omgekeerde
10 elektrodialyse proces in gang te houden zullen bekend zijn
voor de vakman.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van
de navolgende figuren, die enkel bedoeld zijn ter
illustratie, en waarvan niet beoogd wordt dat zij de omvang
15 van de uitvinding, zoals weergegeven in de conclusies,
beperken.

Figuur 1 toont een schematisch overzicht van een
inrichting voor het uitvoeren van een omgekeerd
elektrodialyse proces;

20 Figuur 2 toont een schematische weergave van een
uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding.

Figuur 3 toont schematisch een verdere
uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding.

Figuur 4 toont de kathodepotentialiaal als functie van
25 de stroomdichtheid.

Figuur 1 toont schematisch overzicht van een
omgekeerd elektrodialyse proces. Zoals te zien is in figuur
1, is tussen de anode (1) en de kathode (2) een aantal anion-
(a) en kationuitwisselingsmembranen (c) geplaatst. Tussen de
30 anion- (a) en kationuitwisselingsmembranen (c) worden
elektrolytcompartimenten gevormd, waarin alternerend zeewater
(s) en rivierwater (r) stroomt. Door de
concentratieverschillen van elektrolyten in het zeewater (s)

en rivierwater (r) zullen de elektrolyten in het zeewater (s) naar het rivierwater (r) toe willen bewegen, om de concentraties te nivelleren. Voor het gemak zijn in figuur 1 enkel natrium en chloride ionen weergegeven als positieve en
5 negatieve ionen.

Daar de anionuitwisselingsmembranen (a) enkel anionen doorlaten en de kationuitwisselingsmembranen (c) enkel kationen doorlaten, zal het transport van anionen en kationen in tegengestelde richting verlopen. De anionen (Cl^-) bewegen
10 hierbij in de richting van de anode (1) en de kationen (Na^+) bewegen in de richting van de kathode (2). Om elektrische neutraliteit te behouden, vindt in het compartiment waar de anode (1) is geplaatst een oxidatiereactie plaats en vindt in het compartiment waarin de kathode (2) is geplaatst, een
15 reductiereactie plaats. Hierdoor wordt een elektronenstroom opgewekt in het elektrisch circuit (3), waarmee de anode (1) en kathode (2) zijn verbonden. In dit elektrisch circuit (3) kan elektrische arbeid worden verricht door een elektrisch apparaat (4), dat hier symbolisch is weergegeven door middel
20 van een gloeilamp.

In figuur 1 is gearceerd een dialytische cel weergegeven, welke bestaat uit een membraan paar van een anion- (a) en kationuitwisselingsmembraan (c) en een massa van een oplossing met een hoge elektrolytconcentratie en een
25 oplossing met een lage elektrolytconcentratie (r). Het aantal (N) dialytische cellen (hier $N=1$) kan worden vergroot om het potentiaalverschil tussen de anode en kathode te doen toenemen.

Figuur 2 toont een schematisch overzicht van een
30 uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding. Elementen, die overeenkomen met die uit figuur 1, zijn met gelijke referentiecijfers of letters aangeduid. Kenmerkend van de inrichting volgens de uitvinding is, dat aan de anode

(1) Fe(II) wordt geoxideerd tot Fe(III), en dat aan de kathode (2) Fe(III) wordt gereduceerd tot Fe(II). Om een lage pH in stand te houden in het compartiment, waarin de kathode (2) is geplaatst, is in deze uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding een bipolair membraan (b) geplaatst tussen de anion- (a) en kationuitwisselingsmembranen (c) en de kathode (2). Dit bipolair membraan (b) is dusdanig geplaatst, dat het kation-uitwisselend deel (5) naar de kathode (2) toe gericht is. Het anion-uitwisselend deel (6) is van de kathode (2) af gericht. In het bipolair membraan (b) vindt watersplitsing plaats, waardoor er een netto protonentransport naar het kathodecompartiment plaatsvindt. Dit helpt bij het in stand houden van een lage pH in het kathodecompartiment, waarin de kathode (2) is geplaatst. Ook tussen het anodecompartiment, waarin de anode 1 is geplaatst, en de anion- (a) en kationuitwisselingsmembranen (c) is een bipolair membraan (b) geplaatst. Dit bipolair membraan (b) staat netto protonen transport uit het anodecompartiment toe. Dit veroorzaakt enigszins een verhoging van de pH in het anodecompartiment.

Voor het regenereren van Fe(II) kan het anodefluïdum naar het kathodecompartiment worden overgebracht, zoals is weergegeven door pijl 7. Op vergelijkbare wijze kan Fe(III) naar het anodecompartiment worden overgebracht, zoals is weergegeven door pijl 8. Het verpompen van het anodefluïdum naar de kathode en van het kathodefluïdum naar de anode heeft niet alleen een functie voor het regenereren van Fe(II) en Fe(III), maar dient tevens de pH regulatie van het anode- en kathodecompartiment. Stroom 8 heeft bijvoorbeeld een pH van ongeveer 1-3. Stroom 7 heeft bijvoorbeeld een pH van ongeveer 2-3.

Figuur 3 geeft een schematische weergave van een uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding. In

deze uitvoeringsvorm zijn de middelen om het anodefluïdum naar het kathodecompartment over te brengen en de middelen om het kathodefluïdum naar het anodecompartment over te brengen dusdanig zijn ingericht, dat kortsluiting van de anode en kathode via contact tussen het anode- en kathodefluïdum wordt voorkomen. Figuur 3 richt zich met name op de maatregelen, die zijn getroffen om het anode- en kathodefluïdum naar het kathode- en anodecompartment over te brengen. Derhalve zijn overige details van de inrichting niet weergegeven.

Figuur 3 geeft 2 uitvoeringsvormen weer. De eerste uitvoeringsvorm omvat: anode- (10), kathodecompartment (11), een eerste buffercompartment 12, een tweede buffercompartment 13, leidingen 14, 15, 16, 17 en afsluiters 20, 21. De tweede uitvoeringsvorm omvat de bovengenoemde elementen uit de eerste uitvoeringsvorm en daarnaast leidingen 17, 18, 19, 20 en afsluiters 30, 31.

In de eerste uitvoeringsvorm van de inrichting kan het anodefluïdum vanuit het anodecompartment 10 via leiding 14 worden verpompt naar het eerste buffercompartment 12, en van daaruit via leiding 15 naar het kathodecompartment 11. Het kathodefluïdum kan vanuit het kathodecompartment 11 via leiding 16 worden verpompt naar het tweede buffercompartment 13, en van daaruit via leiding 17 naar het anodecompartment 10. Door de aanwezigheid van afsluiters 20, 21, wordt direct contact tussen het kathode- en anodefluïdum voorkomen. Bij het verpompen van het anodefluïdum naar het eerste buffercompartment 12 en van het kathodefluïdum naar het tweede buffercompartment 13 zijn afsluiters 20 geopenend, terwijl afsluiters 21 zijn gesloten. Zodra tenminste een deel van het anodefluïdum is verpompt naar het eerste buffercompartment 12, en tenminste een deel van het kathodefluïdum is verpompt naar het tweede buffercompartment

13, kunnen afsluiters 20 worden gesloten en kunnen
gelijktijdig of daarna afsluiters 21 worden geopend. Hierdoor
kan het anodefluidum vanuit het eerste buffercompartiment 12
worden verpompt naar het kathodecompartiment 11, en kan het
5 kathodefluidum vanuit het tweede buffercompartiment 13 worden
verpompt naar het anodecompartiment 10.

Het heeft de voorkeur om bij het overbrengen van het
anodefluidum naar het kathodecompartiment en van het
kathodefluidum naar het anodecompartiment het proces niet te
10 onderbreken. Dit kan geschieden door het anode- en
kathodefluidum slechts gedeeltelijk te verpompen naar het
kathode- 11 en anodecompartiment 10. Hierbij blijft voldoende
volume van het anode- en kathodefluidum over in het
anodecompartiment 10 en kathodecompartiment 11, om de anode-
15 en kathodereactie te laten door lopen.

De tweede uitvoeringsvorm in figuur 3 is tevens
voorzien van leidingen 17 en 18, die vanuit het eerste 12 en
tweede buffercompartiment 13 teruglopen naar het anode- 10 en
kathodecompartiment 11, en leidingen 19, 20, die vanuit het
20 anode- 10 en kathodecompartiment 11 naar het eerste 12 en
tweede buffercompartiment 13 lopen. Deze leidingen zijn
voorzien van afsluiters 30, 31. Door afsluiters 30
gelijktijdig te openen met afsluiters 20, terwijl afsluiters
21 en 31 zijn gesloten, kan een kringstroom tussen het
25 anodecompartiment 10 en het eerste buffercompartiment 12, en
tussen het kathodecompartiment 11 en het tweede
buffercompartiment 13 teweeg worden gebracht. Indien het
anodefluidum vanuit het anodecompartiment 10 naar het
kathodecompartiment 11, en het kathodefluidum vanuit het
30 kathodecompartiment 11 naar het anodecompartiment 10 dient te
worden overgebracht, kunnen afsluiters 20, 30 worden gesloten
en gelijktijdig, of daarna, kunnen afsluiters 21 en 31 worden
geopend. Hierdoor kan een kringstroom tussen het eerste

buffercompartiment 12 en het kathodecompartiment 11, en tussen het tweede buffercompartiment 13 en het anodecompartiment 10 tot stand worden gebracht.

Ook in deze uitvoeringsvorm hoeft het omgekeerd
5 elektrodialyseproces niet te worden onderbroken voor het overbrengen van het anode- en kathodefluidum naar respectievelijk het kathode- 11 en anodecompartiment 10.

Voorbeeld

10 De potentiaal van de kathode, die gebruik maakt van de reactie $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ werd gemeten bij verschillende stroomdichtheden. De elektrodepotentiaal werd gemeten ten opzichte van de referentie-elektrode Ag/AgCl, 3M KCl (Prosense Qis, Oosterhout, Nederland). Het kathodefluidum
15 bevatte $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, gebufferd bij pH = 2,5. De stroom werd toegevoerd door een externe stroombron.

Uit figuur 4 is af te leiden, dat de kathodepotentiaal in het gebied, dat relevant is voor een omgekeerd elektrodialyseproces (500-1500 mA/m²), nauwelijks
20 verschilt van de nulpotentiaal (0 mA/m²). De overpotentiaal ligt in dit gebied in de orde van enkele tientallen millivolts. Dit is aanzienlijk minder dan de 6 Volt, die wordt beschreven in de literatuur voor een gangbare omgekeerde elektrodialysereactie.

25 Daar aan de anode de reactie van het ijzerkoppel in de omgekeerde richting loopt ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$), kan verwacht worden dat de overpotentiaal voor de anodereactie in dezelfde grootte orde ligt.

30

Conclusies

1. Inrichting voor het uitvoeren van een omgekeerd
5 elektrodialyse proces omvattende:

(i) een aantal anodecompartimenten voorzien van een anode
(1), die geplaatst is in een anodefluidum omvattende
reagentia voor een oxidatie reactie;

(ii) een aantal van de anodecompartimenten gescheiden
10 kathodecompartimenten voorzien van een kathode (2), die
geplaatst is in een kathodefluidum omvattende reagentia voor
een reductie reactie;

(iii) een aantal kationuitwisselingsmembranen (c) en
anionuitwisselingsmembranen (a), die alternerend tussen de
15 kathode en anode geplaatst zijn, waarbij tussen de kation-
(c) en anionuitwisselingsmembranen (a) compartimenten, de
elektrolytcompartimenten, worden gevormd;

(iv) laag osmotische elektrolytoplossingen (r) met lage
elektrolytconcentraties en, hoog osmotische
20 elektrolytoplossingen (s), met elektrolytconcentraties hoger
dan de laag osmotische elektrolytoplossingen, welke hoog
osmotische en laag osmotische elektrolytoplossingen
alternerend in de elektrolytcompartimenten zijn geplaatst;
met het kenmerk dat, de reagentia voor de oxidatiereactie
25 Fe(II) omvatten en de reagentia voor de reductiereactie
Fe(III) omvatten.

2. Inrichting volgens conclusie 1, waarbij het aantal
kationuitwisselingsmembranen (c) groter is dan het aantal
anionuitwisselingsmembranen (a).

30 3. Inrichting volgens conclusie 1, waarbij het aantal
anionuitwisselingsmembranen (a) groter is dan het aantal
kationuitwisselingsmembranen (c).

4. Inrichting volgens conclusies 1-3, waarbij verder een bipolair membraan (b) geplaatst is tussen de kathode en de kation- (c) en anionuitwisselingsmembranen (a), dusdanig dat het kation uitwisselend deel (5) van de bipolaire membraan
5 naar de kathode (2) toe is gericht.

5. Inrichting volgens conclusies 1-3, waarbij verder een bipolair membraan (b) geplaatst is tussen de anode (1) en de kation- (c) en anionuitwisselingsmembranen (a), dusdanig dat het anion uitwisselend deel (6) van de bipolaire membraan
10 (b) naar de anode toe is gericht.

6. Inrichting volgens conclusies 1-5, waarbij Fe(II) en Fe(III) in hoofdzaak in opgeloste vorm aanwezig zijn in het anode- en kathodefluidum.

7. Inrichting volgens conclusies 1-6, waarbij het
15 anode- en kathodefluidum een pH waarde heeft van 0-3, met meer voorkeur van 2-3.

8. Inrichting volgens conclusies 6-7, waarbij de concentratie Fe(III) ionen en Fe(II) ionen in opgeloste vorm minimaal 5 mM bedraagt, bij voorkeur minimaal 10 mM, en met
20 meer voorkeur ligt binnen de spreiding van 5 mM-10 M, met nog meer voorkeur 10mM - 1M, met de meeste voorkeur tussen 10-200 mM.

9. Inrichting volgens een der conclusies 1-8, dat verder middelen omvat voor het regenereren van het aan de
25 anode (1) verbruikte Fe(II) en/of het aan de kathode (2) verbruikte Fe(III).

10. Inrichting volgens conclusie 9, waarbij de middelen voor het regenereren van het aan de anode (1) verbruikte Fe(II) middelen (7) omvatten om het anodefluidum
30 naar het kathodecompartment (11) over te brengen.

11. Inrichting volgens conclusie 9, waarbij de middelen voor het regenereren van het aan de kathode (2) verbruikte Fe(III) middelen (8) omvatten om het

kathodefluïdum naar de anodecompartment (10) over te brengen.

12. Inrichting volgens conclusies 10-11, waarbij de middelen (7) om het anodefluïdum naar het kathodecompartment (11) over te brengen en/of de middelen (8) om het kathodefluïdum naar het anodecompartment (10) over te brengen dusdanig zijn ingericht dat kortsluiting van de anode (1) en kathode (2) via contact tussen het anode- en kathodefluïdum wordt voorkomen.

10 13. Inrichting volgens conclusie 12, die verder voorzien is van een eerste buffercompartment en een tweede buffercompartment, waarbij de middelen om het anodefluïdum naar het kathodecompartment (11) over te brengen geschikt zijn om het anodefluïdum ten minste gedeeltelijk naar het
15 eerste buffercompartment (12) over te brengen en van daar uit naar het kathodecompartment (11) over te brengen en de middelen om het kathodefluïdum naar het anodecompartment (10) over te brengen geschikt zijn om het kathodefluïdum ten minste gedeeltelijk naar het tweede buffercompartment (13)
20 over te brengen en van daar uit naar het anodecompartment (10) over te brengen en waarbij verder middelen aanwezig zijn om .

14. Werkwijze voor het genereren van elektrische energie, omvattende de stappen van:

25 (i) het verschaffen van een inrichting volgens een der conclusies 1-13;

(ii) het elektrisch verbinden van de anode en de kathode.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, waarbij periodiek het anodefluïdum ten minste gedeeltelijk naar het
30 kathodecompartment (11) wordt overgebracht en het kathodefluïdum ten minste gedeeltelijk naar de anodecompartment (10) wordt overgebracht.

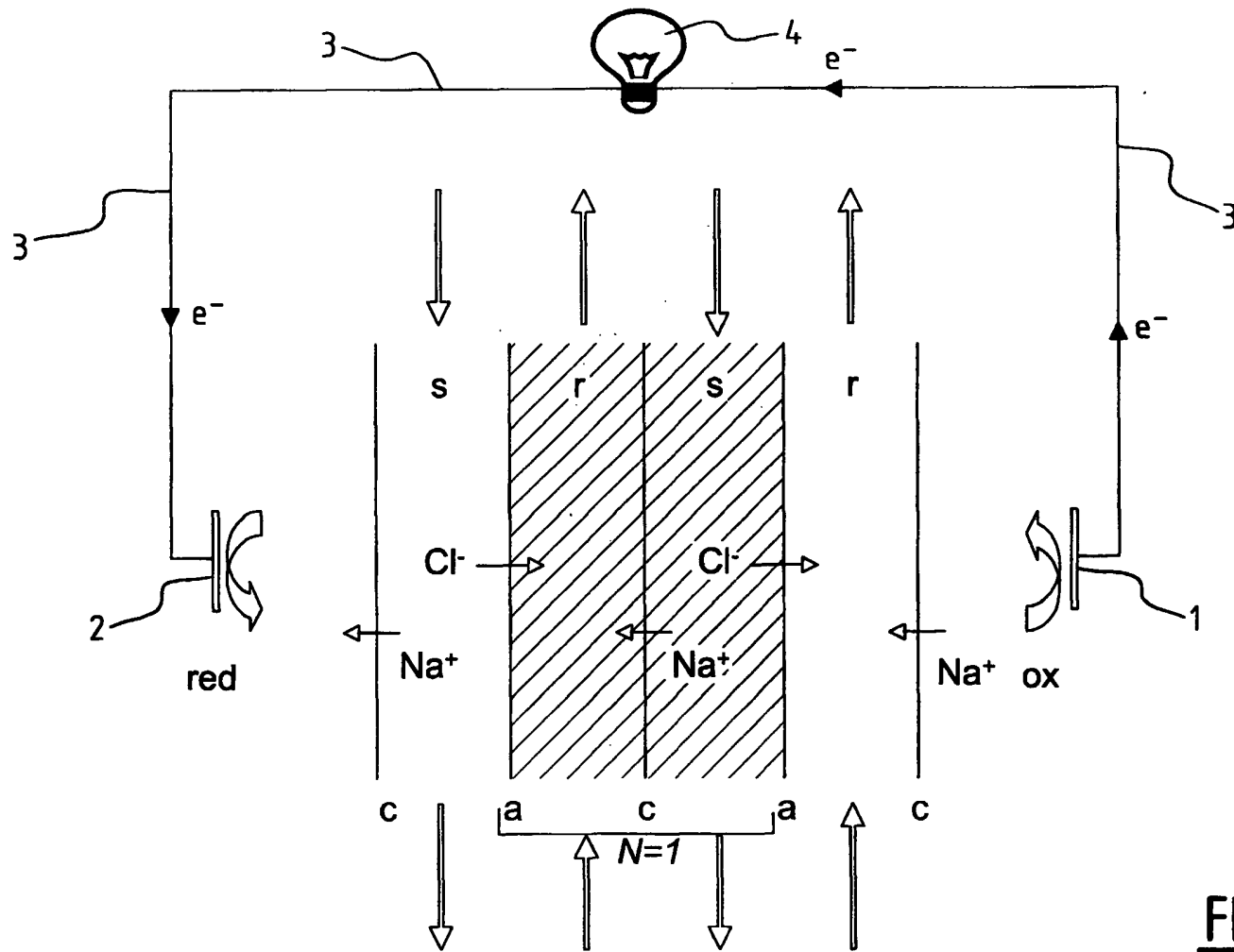


FIG. 1

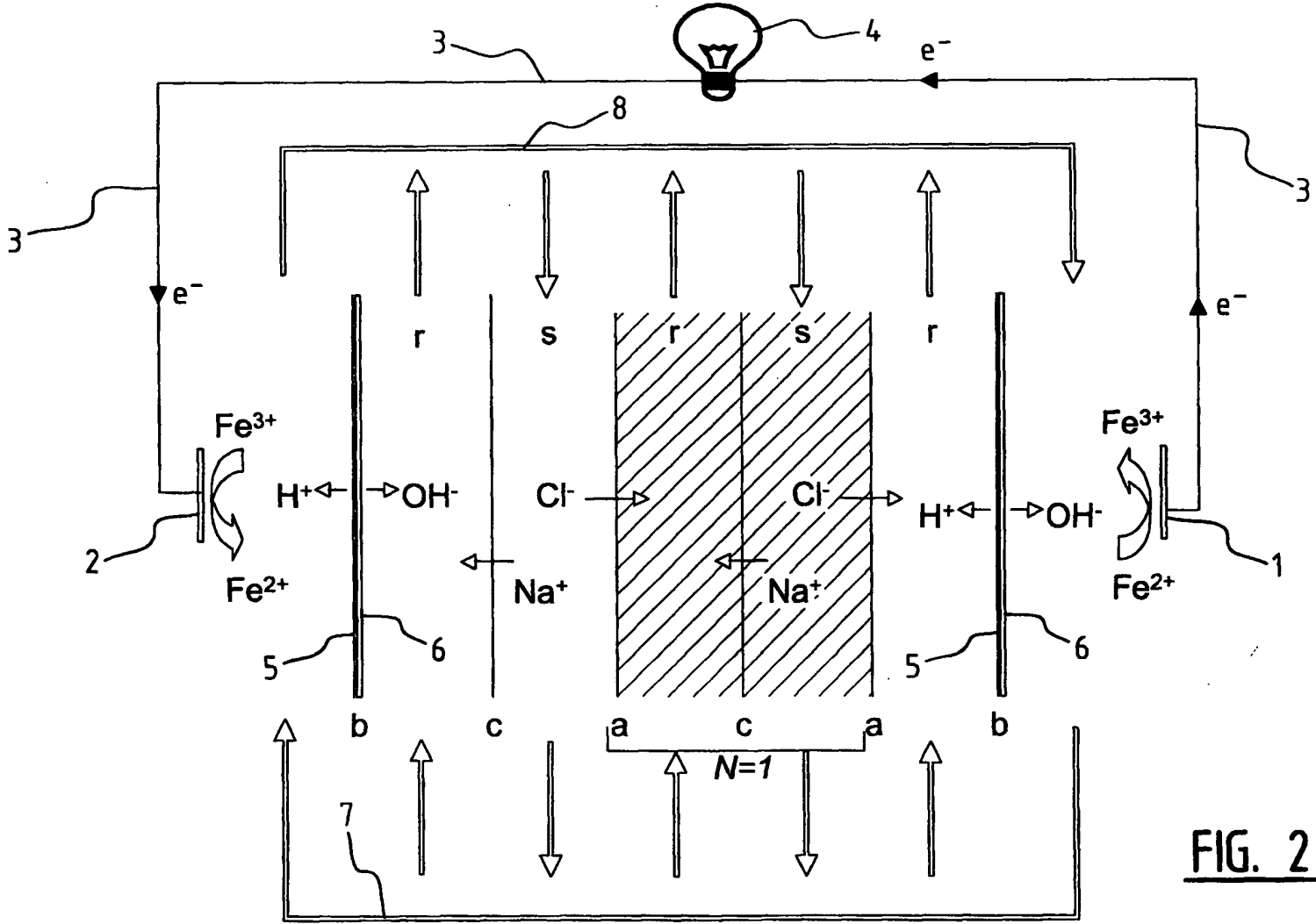


FIG. 2

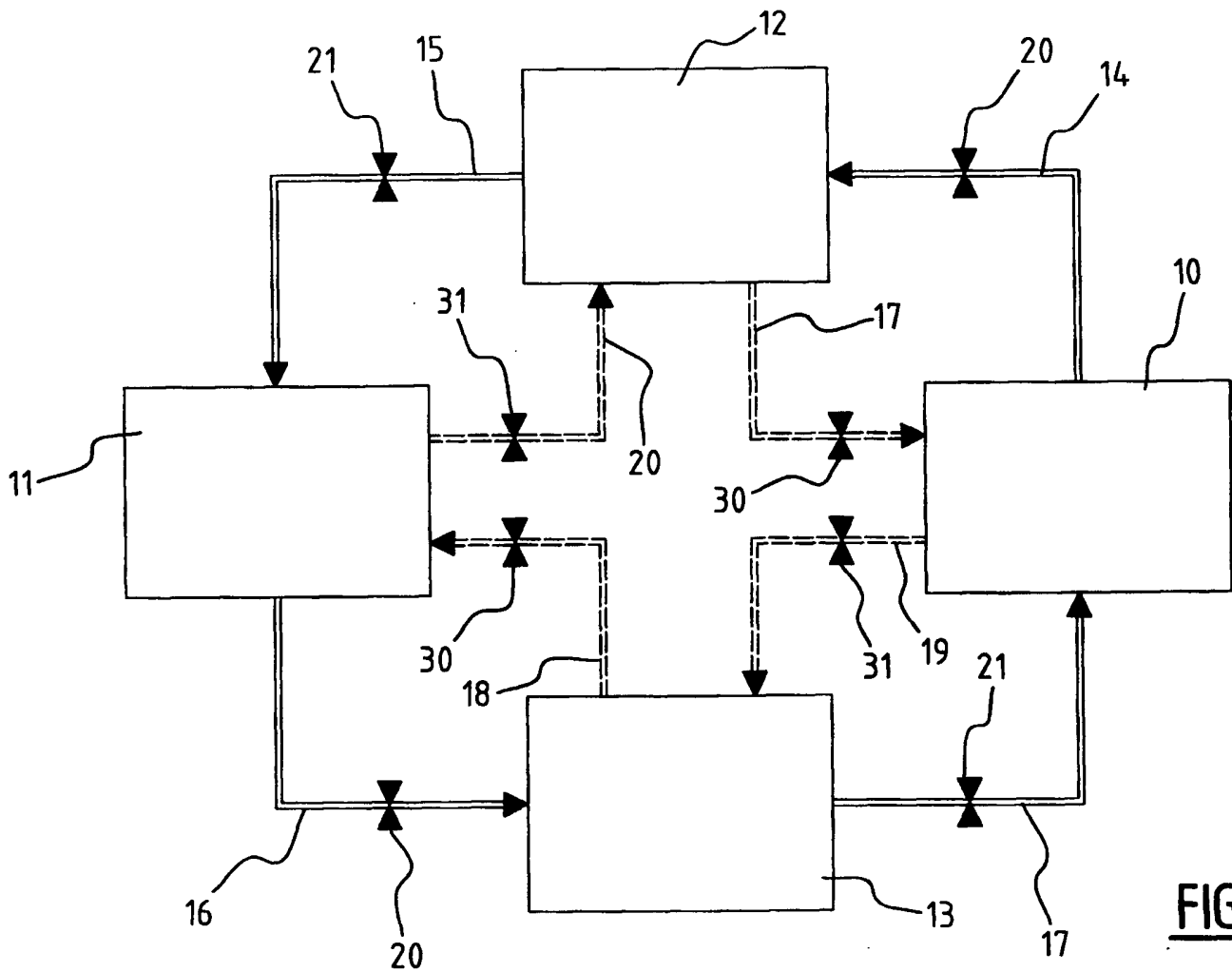
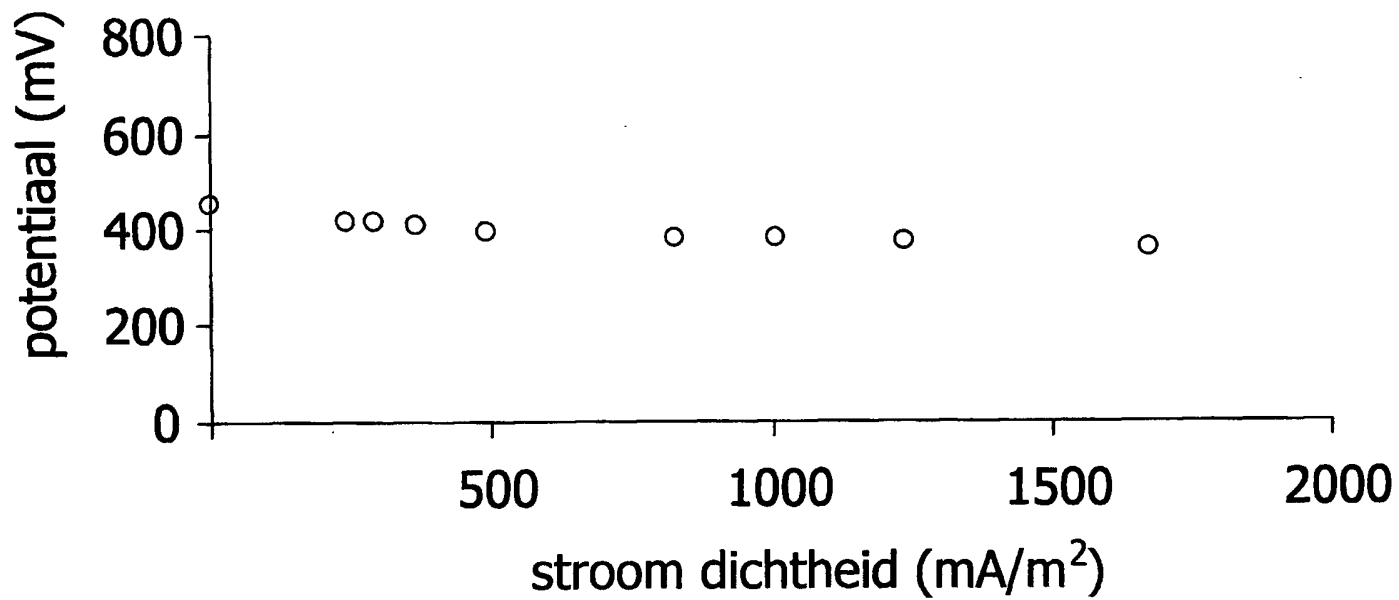


FIG. 3

1031148



7/4

FIG. 4

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

| | |
|---|--|
| IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE | KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE 2S/2CR52/BW/4 |
| Nederlands aanvraag nr. 1031148 | Indieningsdatum 14 februari 2006 |
| | Ingeroepen voorrangsdatum |
| Aanvrager (Naam) Stichting Wetsus Centre for Sustainable Water Technology | |
| Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type | Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 46660 NL |
| I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) | |
| Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.CL:8 H01M8/22 H01M8/08 H01M8/24 B01D61/44 | |
| II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNEK | |
| Onderzochte minimum documentatie | |
| Classificatiesysteem | Classificatiesymbolen |
| Int.Cl.8 | H01M B01d |
| Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen | |
| | |
| III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad) | |
| IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad) | |

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1031148

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
INV. H01M8/22 H01M8/08 H01M8/24 B01D61/44

Volgens de internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
H01M B01D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)
EPO-Internal, WPI Data

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

| Categorie ° | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages | Van belang voor conclusie nr. |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | <p>"Brochure: Combining scientific excellence with commercial relevance" december 2004 (2004-12), WETSUS CENTRE FOR SUSTAINABLE WATER TECHNOLOGY, LEEUWARDEN, XP002407880 Gevonden op het Internet: URL: http://www.wetsus.nl/downloads/Research h%20brochure%20December%202004.pdf [gevonden op 2006-11-15] *Laatste pagina* & "Energie uit water" december 2004 (2004-12), WETSUS CENTRE FOR SUSTAINABLE WATER TECHNOLOGY, LEEUWARDEN Gevonden op het Internet: URL: http://ww.wetsus.nl/n1/Themes5.htm [gevonden op 2006-11-15] het gehele document</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-15 |

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid: **17 November 2006**

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie: 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

De bevoegde ambtenaar: **Eijkenboom, Thomas**

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1031148

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

| Categorie | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages | Van belang voor conclusie nr. |
|-----------|--|-------------------------------|
| | <p>& "Wetsus Nieuwsbrief Nummer 19" 1 oktober 2004 (2004-10-01), WETSUS CENTRE FOR SUSTAINABLE WATER TECHNOLOGY , LEEWARDEN Gevonden op het Internet: URL:http://www.wetsus.nl/nieuwsbrief/nieuws19.htm> [gevonden op 2006-11-15] alinea [0003], [0004] & "Wetsus Nieuwsbrief Nummer 22" 13 januari 2005 (2005-01-13), WETSUS CENTRE FOR SUSTAINABLE WATER TECHNOLOGY , LEEWARDEN Gevonden op het Internet: URL:http://www.wetsus.nl/nieuwsbrief/nieuws22.htm> [gevonden op 2006-11-15] laatste alinea & "Wetsus Nieuwsbrief Nummer 23" 11 februari 2005 (2005-02-11), WETSUS CENTRE FOR SUSTAINABLE WATER TECHNOLOGY , LEEWARDEN Gevonden op het Internet: URL:http://www.wetsus.nl/nieuwsbrief/nieuws23.htm> [gevonden op 2006-11-15] alinea [0003] & "Wetsus Nieuwsbrief Nummer 32" 23 december 2005 (2005-12-23), WETSUS CENTRE FOR SUSTAINABLE WATER TECHNOLOGY , LEEWARDEN Gevonden op het Internet: URL:http://www.wetsus.nl/nieuwsbrief/nieuws32.htm> [gevonden op 2006-11-15] het gehele document</p> | |
| X | <p>EP 0 013 113 A (ALLIED CORP [US]) 9 juli 1980 (1980-07-09) bladzijde 15, regels 19-28; figuren 1-3</p> | 1-15 |
| Y | <p>GB 731 729 A (NAT RES DEV) 15 juni 1955 (1955-06-15) in de aanvraag genoemd bladzijde 4, regels 2-6; figuren</p> | 1 |
| Y | <p>BE 901 696 A2 (DEN BOGAERT JOANNES VAN) 29 mei 1985 (1985-05-29) bladzijde 13, alinea 4; figuren 1-3</p> | 1 |

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1031148

| In het rapport genoemd octrooigeschrift | Datum van publicatie | Overeenkomend(e) geschrift(en) | Datum van publicatie |
|--|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| EP 0013113 | A | 09-07-1980 JP 55113274 A | 01-09-1980 |
| GB 731729 | A | 15-06-1955 GEEN | |
| BE 901696 | A2 | 29-05-1985 GEEN | |