

(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
15. November 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/128655 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
F17C 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053725

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. April 2007 (17.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102006020847.1 4. Mai 2006 (04.05.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE). **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRUENWALD,**

Werner [DE/DE]; Roemerweg 8, 70839 Gerlingen (DE). **ALLGEIER, Thorsten** [DE/DE]; Anemonenweg 3/1, 74199 Untergruppenbach (DE). **OERTEL, Kai** [DE/DE]; An Der Bettleiche 16, 70569 Stuttgart (DE). **FAYE, Ian** [US/DE]; Caesar-Flaischlen-Str. 9, 70193 Stuttgart (DE). **LEUTHNER, Stephan** [DE/DE]; Schmalzaeckerstr. 8, 71229 Leonberg (DE). **GRAEHN, Jan-Michael** [DE/DE]; Hohenloher Str. 32 C, 70435 Stuttgart (DE). **MUELLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt/Wstr. (DE). **HESSE, Michael** [DE/DE]; Weinbietstr. 10, 67549 Worms (DE).

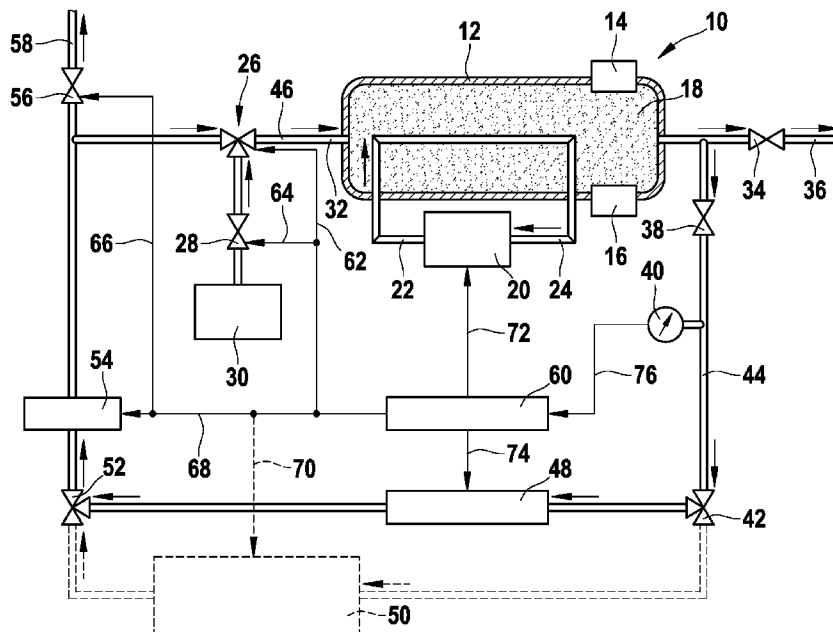
(74) Gemeinsamer Vertreter: **ROBERT BOSCH GMBH**; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PURIFYING A GAS RESERVOIR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR REINIGUNG EINES GASSPEICHERS



(57) Abstract: The invention relates to a device and a method for purifying a gas reservoir (10), in particular a sorption reservoir containing a sorption material (18). The gas reservoir is emptied into an exhaust line (58) via a tank inlet valve (26) or into an intermediate gas reservoir (20) via a purge valve (38). The sorption material (18) is heated by means of a heating unit (20). A negative pressure is generated in the gas reservoir (10) for the desorption of impurities in the sorption material (18) using a delivery unit (54).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/128655 A1



LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MT, 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).

(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, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Reinigung eines Gasspeichers (10), insbesondere eines Sorptionsspeichers, in dem sich ein Sorptionsmaterial (18) befindet. Der Gasspeicher wird über ein Tankeinlassventil (26) in einen Abzug (58) oder über ein Spülventil (38) in einen Gaszwischenpeicher (20) entleert. Das Sorptionsmaterial (18) wird über eine Heizeinrichtung (20) aufgeheizt. Im Gasspeicher (10) wird ein Unterdruck zur Desorption von Verunreinigungen vom Sorptionsmaterial (18) mittels eines Förderaggregates (54) erzeugt.

5 Beschreibung

Titel

Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung eines Gasspeichers10 Stand der Technik

Aus dem Stand der Technik bekannte, mit gasförmigem Kraftstoff betriebene Fahrzeuge weisen einen Druckgasspeicher auf, der im Betrieb mit einem Systemdruck von etwa 200 bar beaufschlagt ist. Ein derartiger Druckspeicher darf lediglich bis zu 80 % seines Volumeninhaltes mit Druckgas befüllt werden, die verbleibenden 20 % des Volumeninhaltes werden als Ausdehnungsvolumen für den gasförmigen Kraftstoff benötigt. Druckgasbetriebene Kraftfahrzeuge benötigen an Tankstellen spezielle Zapfsäulen, ferner ist die Befüllung des Druckgasbehälters solcher Kraftfahrzeuge mit einem hohen Gefahrenpotenzial verbunden. Andererseits zeichnet sich gasförmiger Kraftstoff durch eine geringe Blei- und Schwefelhaltigkeit aus, ferner durch eine insbesondere bei tieferen Außentemperaturen ablaufende optimale Verbrennung, was diesen Kraftstoff interessant macht.

Die Entwicklung von alternativen Speichern zur Speicherung von gasförmigem Kraftstoff, wie zum Beispiel CH_4 wird derzeit vehement vorangetrieben. Eine Alternative zu den eingangs erwähnten Druckspeichern, die auf ein Druckniveau von mehr als 200 bar Betriebsdruck ausgelegt sind, stellen Sorptionsspeicher dar. Sorptionsspeicher unterscheiden sich von den bisher eingesetzten, herkömmlichen Druckgasspeichern dadurch, dass diese ein Sorptionsmaterial enthalten. Mittels des Sorptionsmaterials wird die Speicherdichte des gasförmigen Kraftstoffs in einem derartigen Gasspeicher verbessert, was insbesondere bei vergleichsweise niedrigen Drücken erreicht werden kann. Als Sorptionsmaterialien werden im Rahmen der Physisorption, zum Beispiel Zeolithe und Reinaktivkohle eingesetzt; im Rahmen der Chemisorption werden Metallhydride eingesetzt. Die eingesetzten Sorptionsmaterialien können neben dem zu speichernden Gas, wie zum Beispiel CH_4 , auch Verunreinigungen, so zum Beispiel H_2O und höhermolekulare Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_x\text{H}_y \leq 1 \%$), C_{2+} sowie Öle, binden, was jedoch zu einer Verringerung der Speicherfähigkeit für den eigentlichen gasförmigen Kraftstoff, wie zum Beispiel CH_4 , führt. Dieser Effekt verschärft sich da-

-2-

durch, dass sich Verunreinigungen nach wiederholten Tankvorgängen im Gasspeicher akkumulieren. Zur Verunreinigungen zählt ferner Feuchtigkeit (100 ppm, oder weniger).

In Bezug auf Sorptionsspeicher ist aus WO 97/36819 eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Speicherung von Wasserstoff bekannt. Wasserstoff wird in einer wieder aufladbaren Einrichtung gespeichert und durch diese abgegeben. Durch die Vorrichtung wird Wasserstoff in gasförmiger Form bei Bedarf abgegeben. Ein Speichermaterial in Form eines Metallhydriden ist innerhalb des Wasserstoffspeichers in Partikelform eingelagert, die keiner Kompaktierung oder anderen Behandlung bedarf. Über Trennwände wird das Innere des Wasserstoffspeichers in einzelne separate Kammern unterteilt, in der jeweils eine Matrix aufgenommen ist, die durch ein geeignetes Material, zum Beispiel thermisch leitenden Aluminiumschaum, gebildet wird, der eine Anzahl von Zellen bildet. Das Verhältnis der Länge dieser Zellen zum Durchmesser des Wasserstoffspeichers liegt zwischen 0,5 und 2. Innerhalb der Zellen werden die Metallhydridpartikel oder ein anderes geeignetes Wasserstoffspeichermedium platziert. Der Wasserstoffspeicher umfasst einen Wasserstoff-Leitungsanschluss, durch welches der Wasserstoff bei der Abgabe durch die Metallhydridpartikel oder beim Beladen der Metallhydridpartikel strömt. Innerhalb des Anschlusses sind Filter vorgesehen, die einen Wasserstoffdurchtritt ermöglichen, jedoch verhindern, dass die Partikel des Wasserstoffspeichermediums aus den Zellen austreten. Durch einen Kanal, der thermisch mit dem Aluminiumschaum verbunden ist, wird eine Wärmeübertragungseinrichtung dargestellt. Mittels eines Kanals, der von einem Medium durchströmt wird, wird die während der Wasserstoffentnahme oder der Wasserstoffanlagerung frei werdende Wärme aus dem Wasserstoffspeicher transportiert.

DE 101 10 169 A1 bezieht sich auf eine Wasserstoffspeichereinheit. Es wird eine Wasserstoffspeichereinheit vorgeschlagen, die einen Wasserstoffspeicherbehälter enthält, der ein Wasserstoffabsorptionsmaterial und einen Filterabschnitt zur Beseitigung von Verunreinigungen umfasst, die in dem gespeicherten Wasserstoffgas enthalten sein können. Die Verunreinigungen werden aus dem im Wasserstoffspeicherbehälter gespeicherten Wasserstoffgas beseitigt und insbesondere wird verhindert, dass das Wasserstoffabsorptionsmaterial durch die Verunreinigungen beladen wird. Der Filterabschnitt kann entweder innerhalb oder außerhalb des Wasserstoffspeicherbehälters vorgesehen sein. Im Filterabschnitt kann ein Adsorptionsmaterial zum Absorbieren der Verunreinigungen eingesetzt werden, ferner ist der Filterabschnitt mit einer Heizeinrichtung ausgestattet, um die Beseitigung der Verunreinigungen, die in dem Filterabschnitt adsorbiert werden, zu erhöhen. Der Filterabschnitt kann während des Betriebs regeneriert werden.

Offenbarung der Erfindung

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mobile und stationäre Gasspeicher, insbesondere Sorptionsspeicher durch Entfernung von Verunreinigungen betriebsfähig zu halten und die Gasspeicherkapazität der Sorptionsspeicher auf einem optimalen Wert zu halten.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass mobil oder stationär eingesetzte
10 Sorptionsspeicher zur Speicherung von gasförmigem Kraftstoff auf eine Temperatur von etwa 350 °C, bevorzugt jedoch 200 °C, erwärmt werden oder mittels einer Vakuumpumpe evakuiert werden.

Mit den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren zur Entfernung von Tankverunrei-
15 gungen kann der Sorptionsspeicher regelmäßig gereinigt werden, um dessen Speicherkapazität zur Aufnahme von gasförmigem Kraftstoff anzuheben. Die vorgeschlagenen Verfahren können auch bei regelmäßigen Serviceintervallen zur Wartung des Kraftfahrzeuges vorgenommen werden und eignen sich sowohl für mobile Anwendungen, insbesondere bei Einbau von Sorptionsspeichern in Kraftfahrzeugen als auch für stationäre Gasspeicher, insbesonde-
20 re Sorptionsspeicher. Zur Durchführung der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren wird zunächst das Entnahmeventil zum Verbraucher, bei Anwendungen in mit gasförmigem Kraftstoff betriebenen Fahrzeugen, ein Ventil zur Verbrennungskraftmaschine geschlossen und ein Serviceventil geöffnet. Der noch im Sorptionsspeicher enthaltene Tankinhalt kann
25 entweder zwischengelagert werden, was zum Beispiel in einem Zwischenspeicher erfolgen kann, als auch aus dem Sorptionsspeicher entsorgt oder zum Beispiel thermisch verwendet werden. Danach wird das Serviceventil geschlossen und der Tank kann durch Öffnen des Tankeinlassventiles nach außen in Richtung eines Abzugs und dem Öffnen eines Abzugsventils auch auf diese Weise entleert werden.

30 Je nach Verunreinigungsgrad des Sorptionsmaterials im Sorptionsspeicher können die nachfolgend aufgeführten Reinigungsschritte in wiederholten Zyklen und in Kombination miteinander vorgenommen werden.

Mittels einer dem Sorptionsspeicher zugeordneten Heizeinrichtung oder einer außerhalb des
35 Sorptionsspeichers angeordneten Heizeinrichtung kann ein Aufheizen des Gasspeichers bis zu einer Maximaltemperatur T_{\max} von 350 °C erfolgen. Wird ein Sorptionsmaterial, wie zum

Beispiel Metal-Organic-Frameworks (MOF) eingesetzt, liegt die Aufheiztemperatur bevorzugt in der Größenordnung von 200 °C. Liegt im Gasspeicher ein geringer Druck vor, führt das Aufheizen des Tanks bis zur Temperatur T_{\max} zur Desorption von Verunreinigungen, deren Desorptionstemperatur unterhalb von T_{\max} liegt. Je geringer der im Inneren des Gasspeichers herrschende Druck ist, ein desto besseres Sorptionsergebnis lässt sich hinsichtlich der ausgetragenen Verunreinigungen erreichen. Idealerweise sollte eine Evakuierung des Gasspeichers erreicht werden. Über die Aufheiztemperatur, bis zu der das Sorptionsmaterial des Gasspeichers aufgeheizt wird, sowie die Anzahl der Aufheizvorgänge lässt sich die Speicherkapazität des Sorptionsmaterials des Gasspeichers wiederherstellen.

10

Das Sorptionsmaterial des Gasspeichers kann auch durch Evakuieren des Gasspeichers bis auf eine Druckabsenkung auf ein Druckniveau p von etwa 0,001 bar mittels einer Vakuumpumpe erfolgen. Für die eingesetzte Vakuumpumpe sind verschiedene Einbaulagen möglich. Die Vakuumpumpe kann beispielsweise einem Spül- oder Serviceventil nachgeschaltet sein oder einem Umschaltventil zwischen einer Reinigungsstufe und einem Gaszwischenpeicher vorgeschaltet werden. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, das als Vakuumpumpe eingesetzte Förderaggregat auch vor dem Tankeinlassventil anzuordnen. Der durch die Vakuumpumpe im Inneren des Gasspeichers erzeugte geringe Druck führt zur Desorption von Verunreinigungen, damit zur Absenkung des Gesamtdrucks im freien Speichervolumen des Gasspeichers, wodurch auch der Partialdruck der Verunreinigungen abgesenkt wird. Durch die Evakuierung des Gasspeichers und der Tendenz des Druckausgleiches werden ein wesentlicher Teil der am Sorptionsmaterial sorbierten Verunreinigungen in die Gasphase desorbiert.

15

20

25

Nach dem Evakuierungsschritt bzw. dem vorstehend skizzierten Aufheisschritt, der gegebenenfalls mit dem Evakuierungsschritt kombiniert werden kann und zyklisch durchlaufen werden kann, kann ein Spülgas aus einem Spülgasreservoir entweder im Rahmen einer einmaligen Verwendung oder durch Vorsehen einer Umwälzpumpe durch den Gasspeicher, insbesondere das Sorptionsmaterial, geleitet werden und eine außerhalb des Gasspeichers angeordnete Reinigungsstufe durchlaufen. Je geringer der Druck im Gasspeicher ist oder je höher die dort herrschende Temperatur ist, eine desto geringere Anzahl von Zyklen hinsichtlich Evakuierungsschritten bzw. Aufheisschritten müssen durchlaufen werden. Die Reinigungsstufe kann gegebenenfalls durch Einsatz einer Umwälzpumpe mehrfach durchlaufen werden. Als Spülgas wird bevorzugt ein Inertgas, wie zum Beispiel Stickstoff oder Luft oder alternativ ein Kraftstoffgas, so zum Beispiel reines CH_4 , bei Gasspeichern eingesetzt. Als Spülgas eignen sich alle Gase, die nicht mit dem bevorzugt als MOF ausgeführten Sorp-

30

35

tionsmaterial des Gasspeichers reagieren, so zum Beispiel neben N₂, Luft auch He und Erdgas ohne Schwersieder. Das Spülen des Gasspeichers kann auch im Rahmen der Wiederbefüllung des Gasspeichers vorgenommen werden.

5 Ein Aufheizen und/oder Absenken des Druckes kann dazu benutzt werden, das Spülgas aus dem Gasspeicher auszutreiben. Ein positiver Nebeneffekt des Durchströmens des Gasspeichers mit dem als Inertgas vorliegenden Spülgas ist der Umstand, dass mit dem Spülgas auch Staubverunreinigungen sowie Flüssigkeitstropfen aus dem Gasspeicher ausgeblasen werden können.

10

Alternativ zur Reinigung des Sorptionsmaterials des Gasspeichers ist auch ein Austausch des Sorptionsmaterials oder des gesamten Gasspeichers möglich. Zum Austausch des Sorptionsmaterials aus dem Gasspeicher sind am Gasspeicher verschließbare Befüll- und Entnahmeöffnungen vorgesehen. Der ausgebaute Gasspeicher könnte dann zum Beispiel außerhalb eines Fahrzeugs regeneriert werden.

15

Die Reinigung des Sorptionsmaterials des Gasspeichers kann über ein Steuergerät vorgenommen werden oder manuell erfolgen. Über ein Steuergerät, welches den Grad der Verunreinigungen im Spülgas über ein Signal eines Gasgütesensors erhält, kann zum Beispiel die dem Gasspeicher zugeordnete Heizeinrichtung ein- oder ausgeschaltet werden oder die Heizleistung der dem Gasspeicher zugeordneten Heizeinrichtung geregelt werden. Über das Steuergerät kann in Abhängigkeit vom Signal des Gasgütesensors die Reinigungsstufe aktiviert oder deaktiviert werden. Daneben können über das Steuergerät sowohl das Tankeinlassventil, das Absperrventil zwischen Tankeinlassventil und dem Spülgasreservoir geöffnet oder verschlossen werden. Ferner kann über das Steuergerät ein als Vakuumpumpe dienendes Förderaggregat ein- und ausgeschaltet werden sowie eine Verwertung oder eine Rückführung des Spülgases aus einem optional vorgesehenen Gaszwischenpeicher aktiviert werden.

20

25

30 Zeichnung

Anhand der Zeichnung wird die Erfindung eingehender beschrieben.

35

Der Zeichnung ist die Verschaltung eines Gasspeichers zu entnehmen, wodurch eine Entfernung von Verunreinigungen aus dem Sorptionsmaterial des Gasspeichers vorgenommen werden kann.

5

Ausführungsvarianten

10 Aus der Darstellung gemäß der Zeichnung geht ein Gasspeicher 10 hervor. Der Gasspeicher 10 wird durch eine Gasspeicherwand 12 begrenzt. Im Hohlraum des Gasspeichers 10 ist ein Sorptionsmaterial 18 aufgenommen, bei welchem es sich bevorzugt um Metal Organic Frameworks (MOF's) handelt.

15 Das poröse metallorganische Gerüstmaterial enthält mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene mindestens zweizählige organische Verbindung. Dieses metallorganische Gerüstmaterial (MOF) wird beispielsweise beschrieben in US 5,648,508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000), Seite 3 bis 20, H. Li et al., Nature 402 (1999), Seite 276, M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999), Seite 105 bis 111, B. Chen et al., Science 291 (2001), Seite 1021 bis 1023 und DE-A-101 11 230.

20

Die MOF's gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten Poren, insbesondere Mikro- und/oder Mesoporen. Mikroporen sind definiert als solche mit einem Durchmesser von 2 nm oder kleiner und Mesoporen sind definiert durch einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm, jeweils entsprechend nach der Definition, wie sie Pure Applied Chem. 45, Seite 25 71, insbesondere auf Seite 79 (1976) angegeben ist. Die Anwesenheit von Mikro- und/oder Mesoporen kann mit Hilfe von Sorptionsmessungen überprüft werden, wobei diese Messungen die Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien für Stickstoff bei 77 Kelvin gemäß DIN 66131 und/oder DIN 66134 bestimmt.

30 Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche – berechnet nach dem Langmuir-Modell (DIN 66131, 66134) für ein MOF in Pulverform bei mehr als 5 m²/g, mehr bevorzugt über 10 m²/g, mehr bevorzugt mehr als 50 m²/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 500 m²/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 1000 m²/g und besonders bevorzugt mehr als 1500 m²/g.

MOF Formkörper können eine niedrigere spezifische Oberfläche besitzen; vorzugsweise jedoch mehr als 10 m²/g, mehr bevorzugt mehr als 50 m²/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 500 m²/g und insbesondere mehr als 1000 m²/g.

- 5 Die Metallkomponente im Gerüstmaterial nach der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa und Ib bis VIb. Besonders bevorzugt sind Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb und Bi. Mehr bevorzugt sind Zn, Cu, Mg, Al, Ga, In, Sc, Y, Lu, Ti, Zr, V, Fe, Ni, und Co. Insbesondere bevorzugt Cu, Zn, Al, Fe und Co. In Bezug auf die Ionen dieser Elemente sind besonders zu erwähnen Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺,
15 As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ und Bi⁺.

Der Begriff "mindestens zweizählige organische Verbindung" bezeichnet eine organische Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, die in der Lage ist, zu einem gegebenen Metallion mindestens zwei, bevorzugt zwei koordinative Bindungen, und/oder
20 zu zwei oder mehr, bevorzugt zwei Metallatomen jeweils eine koordinative Bindung auszubilden.

Als funktionelle Gruppen, über die die genannten koordinativen Bindungen ausgebildet werden kann, sind insbesondere beispielsweise folgende funktionellen Gruppen zu nennen: -
25 CO₂H, -CS₂H, -NO₂, -B(OH)₂, -SO₃H, -Si(OH)₃, -Ge(OH)₃, -Sn(OH)₃, -Si(SH)₄, -Ge(SH)₄, -Sn(SH)₃, -PO₃H, -AsO₃H, -AsO₄H, -P(SH)₃, -As(SH)₃, -CH(RSH)₂, -C(RSH)₃, -CH(RNH₂)₂, -C(RNH₂)₃, -CH(ROH)₂, -C(ROH)₃, -CH(RCN)₂, -C(RCN)₃ wobei R beispielsweise bevorzugt eine Alkylengruppe mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, i-Propylen-, n-Butylen-,
30 Butylen-, tert-Butylen- oder n-Pentylengruppe, oder eine Arylgruppe, enthaltend 1 oder 2 aromatische Kerne wie beispielsweise 2 C₆-Ringe, die gegebenenfalls kondensiert sein können und unabhängig voneinander mit mindestens jeweils einem Substituenten geeignet substituiert sein können, und/oder die unabhängig voneinander jeweils mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O und/oder S enthalten können. Gemäß ebenfalls bevorzugter Ausführungsformen sind funktionelle Gruppen zu nennen, bei denen der oben genannte Rest R
35

-8-

nicht vorhanden ist. Diesbezüglich sind unter anderem $-\text{CH}(\text{SH})_2$, $-\text{C}(\text{SH})_3$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $-\text{C}(\text{NH}_2)_3$, $-\text{CH}(\text{OH})_2$, $-\text{C}(\text{OH})_3$, $-\text{CH}(\text{CN})_2$ oder $-\text{C}(\text{CN})_3$ zu nennen.

Die mindestens zwei funktionellen Gruppen können grundsätzlich an jede geeignete organische Verbindung gebunden sein, solange gewährleistet ist, dass die diese funktionellen Gruppen aufweisende organische Verbindung zur Ausbildung der koordinativen Bindung und zur Herstellung des Gerüstmaterials befähigt ist.

Bevorzugt leiten sich die organischen Verbindungen, die die mindestens zwei funktionellen Gruppen enthalten, von einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Verbindung oder einer aromatischen Verbindung oder einer sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung ab.

Die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung kann linear und/oder verzweigt und/oder cyclisch sein, wobei auch mehrere Cyclen pro Verbindung möglich sind. Weiter bevorzugt enthält die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung 1 bis 15, weiter bevorzugt 1 bis 14, weiter bevorzugt 1 bis 13, weiter bevorzugt 1 bis 12, weiter bevorzugt 1 bis 11 und insbesondere bevorzugt 1 bis 10 C-Atome wie beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome. Insbesondere bevorzugt sind hierbei unter anderem Methan, Adamantan, Acetylen, Ethylen oder Butadien.

Die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung kann einen oder auch mehrere Kerne wie beispielsweise zwei, drei, vier oder fünf Kerne aufweisen, wobei die Kerne getrennt voneinander und/oder mindestens zwei Kerne in kondensierter Form vorliegen können. Besonders bevorzugt weist die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung einen, zwei oder drei Kerne auf, wobei einer oder zwei Kerne besonders bevorzugt sind. Unabhängig voneinander kann weiter jeder Kern der genannten Verbindung mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugt N, O und/oder S enthalten. Weiter bevorzugt enthält die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung einen oder zwei C_6 -Kerne, wobei die zwei entweder getrennt voneinander oder in kondensierter Form vorliegen. Insbesondere sind als aromatische Verbindungen Benzol, Naphthalin und/oder Biphenyl und/oder Bipyridyl und/oder Pyridyl zu nennen.

Besonders bevorzugt leitet sich die mindestens zweizählige organische Verbindung von einer Di-, Tri-, oder Tetracarbonsäure oder deren Schwefelanaloga ab. Schwefelanaloga sind die funktionellen Gruppen $-C(=O)SH$ sowie dessen Tautomer und $C(=S)SH$, die anstelle einer oder mehrerer Carbonsäuregruppen eingesetzt werden können.

5

Der Begriff "ableiten" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die mindestens zweizählige organische Verbindung im Gerüstmaterial in teilweise deprotonierter oder vollständig deprotonierter Form vorliegen kann. Weiterhin kann die mindestens zweizählige organische Verbindung weitere Substituenten enthalten, wie beispielsweise $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-NH(CH_3)$, $-N(CH_3)_2$, $-CN$ sowie Halogenide.

10

Beispielsweise sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dicarbonsäuren wie etwa Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, 1,4-Butandicarbonsäure, 4-Oxo-Pyran-2,6-dicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, 1,8-Heptadecandicarbonsäure, 15 1,9-Heptadecandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, Acetylendicarbonsäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 2,3-Pyridindicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Imidazol-2,4-dicarbonsäure, 2-Methyl-chinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, Chinolin-3,4-dicarbonsäure, 7-Chlor-4-hydroxychinolin-2,8-dicarbonsäure, 20 Diimidicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Thiophen-3,4-dicarbonsäure, 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Tetrahydropyran-4,4-dicarbonsäure, Perylen-3,9-dicarbonsäure, Perylendicarbonsäure, Pluriol E 200-dicarbonsäure, 3,6-Dioxaoctandicarbonsäure, 3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Octa-25 dicarbonsäure, Pentan-3,3-carbonsäure, 4,4'-Diamino-1,1'-diphenyl-3,3'-dicarbon-säure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Benzidin-3,3'-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Phenylamino)-benzol-2,5-dicarbonsäure, 1,1'-Dinaphthyl-5,5'-dicarbonsäure, 7-Chlor-8-methylchinolin-2,3-dicarbonsäure, 1-Anilinoanthrachinon-2,4'-dicarbonsäure, Poly-tetrahydrofuran-250-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Carboxymethyl)-piperazin-2,3-dicarbon-säure, 30 7-Chlorchinolin-3,8-dicarbonsäure, 1-(4-Carboxy)-phenyl-3-(4-chlor)-phenylpyrazolin-4,5-dicarbonsäure, 1,4,5,6,7,7,-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phenylindandicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, 2-Benzoylbenzol-1,3-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarbonsäure, 2,2'-Bichinolin-4,4'-dicarbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 3,6,9-Trioxaundecandicarbonsäure, O-Hydroxybenzophenondicarbonsäure, Pluriol E 300-dicarbonsäure, Pluriol E 400-

35

-10-

dicarbonsäure, Pluriol E 600-dicarbonsäure, Pyrazol-3,4-dicarbonsäure, 2,3-Pyrazindicarbonsäure, 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyletherdiimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethandiimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfondiimiddicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Adamantandicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, 2,3-Naphthalindicarbonsäure, 8-Methoxy-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Nitro-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Sulfo-2,3-naphthalindicarbonsäure, Anthracen-2,3-dicarbonsäure, 2',3'-Diphenyl-p-terphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 4(1 H)-Oxothiochromen-2,8-dicarbonsäure, 5-tert-Butyl-1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Hexatriacontandicarbonsäure, Tetradecandicarbonsäure, 1,7-Heptadecandicarbonsäure, 5-Hydroxy-1,3-Benzoldicarbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, 1-Nonen-6,9-dicarbonsäure, Eicosendicarbonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1-Amino-4-methyl-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2,3-dicarbonsäure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, Cyclohexen-2,3-dicarbonsäure, 2,9-Dichlorfluorubin-4,11-dicarbonsäure, 7-Chlor-3-methylchinolin-6,8-dicarbonsäure, 2,4-Dichlorbenzophenon-2',5'-dicarbonsäure, 1,3-benzoldicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1-Methylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, 1-Benzyl-1H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure, Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure, 1,14-Tetradecandicarbonsäure, 5,6-Dehydronorbornan-2,3-dicarbonsäure oder 5-Ethyl-2,3-Pyridindicarbonsäure,

Tricarbonsäuren wie etwa

25 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, 7-Chlor-2,3,8-chinolintricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure, 4,5-Dihydro-4,5-dioxo-1H-pyrrolo[2,3-F]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure, 5-Acetyl-3-amino-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Amino-5-benzoyl-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 1,2,3-30 Propantricarbonsäure oder Aurintricarbonsäure,

oder Tetracarbonsäuren wie etwa

1,1-Dioxidperylo[1,12-BCD]thiophen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Perylentetracarbonsäuren
35 wie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder Perylen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Butantetracarbonsäuren wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure oder Meso-1,2,3,4-

Butantetracarbonsäure, Decan-2,4,6,8-tetracarbonsäure, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-2,3,11,12-tetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,11,12-Dodecantetracarbonsäure, 1,2,5,6-Hexantetracarbonsäure, 1,2,7,8-Octantetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,9,10-Decantetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure oder Cyclopentantetracarbonsäuren wie Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure

zu nennen.

10

Ganz besonders bevorzugt werden gegebenenfalls mindestens einfach substituierte mono-, di-, tri-, tetra- oder höherkernige aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren eingesetzt, wobei jeder der Kerne mindestens ein Heteroatom enthalten kann, wobei zwei oder mehr Kerne gleiche oder unterschiedliche Heteroatome enthalten kann. Beispielsweise bevorzugt werden monokernige Dicarbonsäuren, monokernige Tricarbonsäuren, monokernige Tetracarbonsäuren, dikernige Dicarbonsäuren, dikernige Tricarbonsäuren, dikernige Tetracarbonsäuren, trikernige Dicarbonsäuren, trikernige Tricarbonsäuren, trikernige Tetracarbonsäuren, tetrakernige Dicarbonsäuren, tetrakernige Tricarbonsäuren und/oder tetrakernige Tetracarbonsäuren. Geeignete Heteroatome sind beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugte Heteroatome sind hierbei N, S und/oder O. Als geeigneter Substituent ist diesbezüglich unter anderem -OH, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe zu nennen.

20

Insbesondere bevorzugt werden als mindestens zweizählige organische Verbindungen Acetylendicarbonsäure (ADC), Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Biphenyldicarbonsäuren wie beispielsweise 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (BPDC), Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure, Benzoltricarbonsäuren wie beispielsweise 1,2,3-Benzoltricarbonsäure oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC), Adamantantetracarbonsäure (ATC), Adamantandibenzoat (ADB) Benzoltribenzoat (BTB), Methantetrabenzoat (MTB), Adamantantetrabenzoat oder Dihydroxyterephthalsäuren wie beispielsweise 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (DHBDC) eingesetzt.

30

Ganz besonders bevorzugt werden unter anderem Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure eingesetzt.

35

Neben diesen mindestens zweizähligen organischen Verbindungen kann der MOF auch eine oder mehrere einzählige Liganden umfassen.

- 5 Geeignete Lösemittel zur Herstellung der MOF sind unter anderem Ethanol, Dimethylformamid, Toluol, Methanol, Chlorbenzol, Diethylformamid, Dimethylsulfoxid, Wasser, Wasserstoffperoxid, Methylamin, Natronlauge, N-Methylpolidonether, Acetonitril, Benzylchlorid, Triethylamin, Ethylenglykol und Gemische hiervon. Weitere Metallionen, mindestens zweizählige organische Verbindungen und Lösemittel für die Herstellung von MOF sind
10 unter anderem in US-A 5,648,508 oder DE-A 101 11 230 beschrieben.

Die Porengröße des MOF kann durch Wahl des geeigneten Liganden und/oder der mindestens zweizähligen organischen Verbindung gesteuert werden. Allgemein gilt, dass je größer die organische Verbindung desto größer die Porengröße ist. Vorzugsweise beträgt die Porengröße von 0,2 nm bis 30 nm, besonders bevorzugt liegt die Porengröße im Bereich von
15 0,3 nm bis 3 nm bezogen auf das kristalline Material.

In einem MOF-Formkörper treten jedoch auch größere Poren auf, deren Größenverteilung variieren kann. Vorzugsweise wird jedoch mehr als 50 % des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 75 %, von Poren mit einem Porendurchmesser von bis zu 1000 nm
20 gebildet. Vorzugsweise wird jedoch ein Großteil des Porenvolumens von Poren aus zwei Durchmesserbereichen gebildet. Es ist daher weiter bevorzugt, wenn mehr als 25 % des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 50 % des gesamten Porenvolumens von Poren gebildet wird, die in einem Durchmesserbereich von 100 nm bis 800 nm liegen und
25 wenn mehr als 15 % des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 25 % des gesamten Porenvolumens von Poren gebildet wird, die in einem Durchmesserbereich von bis zu 10 nm liegen. Die Porenverteilung kann mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmt werden.

Der Gasspeicher 10 gemäß der Zeichnung verfügt über eine Füllöffnung 14 und eine Entnahmeöffnung 16. Über die Füllöffnung 14 bzw. die Entnahmeöffnung 16 kann ein Austausch des im Gasspeicher 10 vorhandenen Sorptionsmaterials 18 erfolgen, an welchen sich der gasförmige Kraftstoff, so zum Beispiel CH_4 als Hauptbestandteil von Erdgas, beim Füllen des Gasspeichers 10 anlagert. Als gasförmiger Kraftstoff zur Befüllung des Gasspeichers 10 wird bevorzugt Erdgas oder Stadtgas eingesetzt. Dem Gasspeicher 10 gemäß der Zeichnung ist eine in dieser Ausführungsvariante außen liegend angeordnete Heizeinrichtung 20
35 zugeordnet. Die Heizeinrichtung 20 steht mit dem Innenraum des Gasspeichers 10 über eine

Zuleitung 22 und eine Ableitung 24 in Verbindung; im Zirkulationskreislauf 20, 22, 24 wird ein Wärmeübertragungsmedium, so zum Beispiel Wasser, bewegt.

Dem Gasspeicher 10 ist ein Tankeinlassventil 26 zugeordnet, welches ein Absperrventil so-
wie ein Drosselventil umfasst. Zwischen dem Tankeinlassventil 26 und der Eintrittsseite des
5 Gasspeichers 12 verläuft ein Einfüllstutzen 32. Am Tankeinlassventil 26 ist ein erstes Ab-
sperrventil 28 angeschlossen. Das Absperrventil 28 steuert den Zustrom eines Spülgases,
bei welchem es sich zum Beispiel um Stickstoff oder Luft handeln kann, aus einem Spülgas-
reservoir 30. Außer N₂ oder Luft als Spülgas, eignen sich alle Gase, die nicht mit dem Sorp-
10 tionsmaterial 18 (MOF) reagieren, so zum Beispiel auch He, CH₄, und Erdgas ohne
Schwersieder. Das Spülgasreservoir 30 besteht im einfachsten Fall aus einer Gasflasche, die
über das erste Absperrventil 28 am Tankeinlassventil 26 angeschlossen ist.

An der Austrittsseite des Gasspeichers 12 befindet sich ein Tankentnahmeventil 34, von
15 dem aus sich eine Verbrauchsleitung 36 zur Verbrennungskraftmaschine eines mit gasför-
migem Kraftstoff betriebenen Fahrzeugs erstreckt. Vor dem Tankentnahmeventil 34 zweigt
ein Spülventil 38 ab. Über das Spülventil 38 gelangen die aus dem Innenraum des Gasspei-
chers 10 bzw. von dessen Sorptionsmaterial 18 desorbierten Verunreinigungen zu einem
ersten Umschaltventil 42. Zwischen dem Spülventil 38 und dem ersten Umschaltventil 42,
20 zwischen dem das verunreinigte Spülgas 44 strömt, ist ein Gasgütesensor 40 aufgenommen.
Über den Gasgütesensor 40 kann der Grad der Verunreinigung des Spülgases mit Verunrei-
nigungen 44 bestimmt werden. Eine dementsprechende Information wird vom Gasgütesen-
sor 40 über eine Signalleitung 76 an ein Steuergerät 60 übermittelt.

25 Vom ersten Umschaltventil 42 kann sowohl zu einer Reinigungsstufe verzweigt werden, als
auch zu einem Gaszwischenpeicher 50, einer Verwertung oder einer Gasrückführung, die
optional mit dem Gasspeicher 12 verschaltet sein kann.

Von der Reinigungsstufe 48 aus strömt das in der Reinigungsstufe 48 gereinigte Spülgas
30 einem zweiten Umschaltventil 52 zu. Am zweiten Umschaltventil 52 kann eine Zuleitung
vom Gaszwischenpeicher 50, einer Verwertung oder einer Gas-Rückführung angeschlossen
sein. Dem zweiten Umschaltventil 52 kann ein Förderaggregat 54 nachgeschaltet sein,
bei dem es sich bevorzugt um eine Vakuumreinpumpe handelt. Vom Steuergerät 60 aus
kann das Förderaggregat 54 über eine Ansteuerleitung 68 angesteuert werden, während der
35 Gaszwischenpeicher 50 bzw. die Verwertung oder die Rückführung über eine sich vom
Steuergerät 60 aus erstreckende Ansteuerleitung 70 aktiviert oder deaktiviert werden kann.

Das Förderaggregat 54 kann einerseits zwischen dem Gasgütesensor 40 und dem ersten Umschaltventil 42 und andererseits auch zwischen dem Spülventil 38 und dem Gasgütesensor 40 aufgenommen sein. Ferner besteht die Möglichkeit, das als Vakuumpumpe dienende Förderaggregat 54 auch wie in der Zeichnung eingezeichnet, hinter dem zweiten Umschalt-

5 ventil 52 zu positionieren oder dem Tankeinlassventil 26 vorzuschalten.

Über das Steuergerät 60 wird darüber hinaus via Ansteuerleitung 62 das Tankeinlassventil 26 geöffnet oder geschlossen; über eine Ansteuerleitung 64, die sich vom Steuergerät 60 zum ersten Absperrventil 28 erstreckt, erfolgt die Betätigung desselben, d.h. das Öffnen

10 oder das Schließen des ersten Absperrventiles 28, an dem das Spülgasreservoir 30 angeschlossen ist.

Dem Förderaggregat 54 nachgeschaltet ist ein Abzugsventil 56, vor dem eine Zuleitung zum Tankeinlassventil 26 abzweigt.

15

Dem Abzugsventil 56, welches ebenfalls über eine Ansteuerleitung 66 vom Steuergerät 60 aus aktivier- oder deaktivierbar ist, ist ein Abzug 58 nachgeschaltet, über welchen das Spül-

20 gas mit Verunreinigungen 44 unter Umgehung der Reinigungsstufe 48, vom Gaszwischen-speicher 50 bei offen stehendem zweiten Umschaltventil 52 über das Förderaggregat 54 aus dem Systems abgelassen werden kann. Der Ablauf des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Reinigungsverfahrens stellt sich wie folgt dar:

Zunächst wird der Gasspeicher 10 soweit entleert, dass in diesem noch ein Druckniveau von ≤ 3 bar, bevorzugt $\leq 1,5$ bar und besonders bevorzugt Umgebungsdruckniveau herrscht.

25

Das Reinigungsverfahren, wie nachstehend eingehender beschrieben, wird bevorzugt im Rahmen von Wartungsintervallen des Fahrzeugs in Werkstätten durchgeführt. Der Gasspeicher 10 mit der in der Zeichnung dargestellten Verschaltung verschaltet.

Das Entnahmeventil 36 zum Verbraucher, wie zum Beispiel im Falle von Kfz-Anwendungen der Verbrennungskraftmaschine eines Kraftfahrzeuges, wird geschlossen. Danach erfolgt die Öffnung des Spülventiles 38, so dass der momentane Restinhalt im Gasspeicher 12 verbliebenem gasförmigen Kraftstoff je nach Ausführung zum Beispiel nach Öffnen des ersten Umschaltventiles 42 im Gaszwischen-speicher 50 zwischengelagert werden kann. Vom Gas-

35 zwischenspeicher 50 kann sowohl eine Rückführung des dort zwischengespeicherten Volumens des gasförmigen Kraftstoffes in den Gasspeicher 12 via zweitem Umschaltventil 52 und

Tankeinlassventil 26 erfolgen, als auch eine thermische Verwertung bei Öffnen des Abzugsventils 56 und Abströmen des Gases in den Abzug 58.

5 Ein Entleeren des noch im Gasspeicher 12 verbliebenen Vorrats von gasförmigem Kraftstoff kann auch durch Öffnen des Tankeinlassventiles 26 in Richtung des Abzugs 58 erfolgen. Wird das Abzugsventil 56 ebenfalls geöffnet, kann das im Gasspeicher 12 befindliche Restgasvolumen über das geöffnete Tankeinlassventil 26 und das geöffnete Abzugsventil 56 in den Abzug 58 abströmen und dort thermisch verwertet werden.

10 Beim Entleeren des Gasspeichers 12 ist das Serviceventil 38 geschlossen. Gegebenenfalls werden brennbare Gase und Verunreinigungen vor der Emission in die Umgebung unschädlich gemacht.

15 Je nach Grad der Verunreinigung und Wirksamkeit und abhängig vom eingesetzten Sorptionsmaterial 18 sind verschiedene Reinigungsschritte in wiederholten Zyklen und kombiniert miteinander möglich.

20 Die nachfolgenden einzelnen Schritte der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren können sowohl automatisiert mit Hilfe des Steuergerätes 60 als auch manuell vorgenommen werden.

25 Eine Entfernung von Verunreinigungen vom Sorptionsmaterial 18, welches innerhalb des Gasspeichers 12 aufgenommen ist, kann durch Einschalten der Heizeinrichtung 18 erfolgen. Das in der Zuleitung 22 und in der Ableitung 24 durch die Heizeinrichtung 20 und das Innere des Gasspeichers 12 zirkulierende Wärmeträgermedium heizt den Tank bis zu einer Maximaltemperatur T_{\max} von etwas 350 °C auf. Handelt es sich bei dem Sorptionsmaterial 18 innerhalb des Gasspeichers 12 um MOF, beträgt die Maximaltemperatur T_{\max} bevorzugt 200 °C. Bei geringem Druck innerhalb des Gasspeichers 10 führt das Aufheizen des Sorptionsmaterials 18 zu einer Desorption von Verunreinigungen, deren Desorptionstemperatur unterhalb der jeweiligen Maximaltemperatur T_{\max} liegt.

35 Der Gasspeicher 10 kann auch entweder alternativ zum Aufheizschritt – wie oben stehend geschildert – oder kombiniert mit dem Aufheizschritt mit einer Vakuumpumpe evakuiert werden, wodurch innerhalb des Gasspeichers 12 ein Druck p von 0,001 bar erzeugt wird. Die Vakuumpumpe kann verschiedene Einbaulagen aufweisen. Wird über die Vakuumpumpe ein Unterdruck im Gasspeicher 10, so zum Beispiel ein technisches Vakuum von zum

Beispiel $p=0,001$ bar, erzeugt, so führt dieser geringe Druck zur Desorption von Verunreinigungen vom Sorptionsmaterial 18, da mit der Absenkung des Gesamtdruckes im freien Speichervolumen des Gasspeichers 12 auch der Partialdruck der Verunreinigungen abgesenkt wird. Das Streben nach Gleichgewicht führt dazu, dass ein Teil der am Sorptionsmaterial 18 sorbierten Verunreinigung in die Gasphase desorbiert und mittels des Spülgases 46 aus dem Gasspeicher 12 ausgetrieben werden kann.

Das Spülgas 46, welches über das Spülgasreservoir 30, das erste Absperrventil 28 und das Tankeinlassventil 26 über den Einfüllstopfen 32 in das Innere des Gasspeichers 12 strömt, kann sowohl einmalig verwendet werden als auch unter Zwischenschaltung einer Umwälzpumpe nach Passage der Reinigungsstufe 48 mehrmals verwendet werden oder in mehreren Reinigungszyklen durch den Gasspeicher 12 getrieben werden. Bevorzugt erfolgt eine Temperierung des Spülgases 46, was zum Beispiel über die Heizeinrichtung 20 erfolgen kann. Bei dem Spülgas 46 kann es sich um Inertgas, wie Stickstoff oder Luft oder reines CH_4 , He oder Erdgas ohne Schwersieder handeln. Das Austreiben des Spülgases 46 mit Verunreinigungen aus dem Inneren des Gasspeichers 12 erfolgt durch Aufheizen des Gasspeicherinnenraumes über die Heizeinrichtung 20 und/oder ein Absenken des Druckes innerhalb des Gasspeichers 10 durch die bereits erwähnte Vakuumpumpe. Ein positiver Nebeneffekt des Durchströmens des Gasspeichers 12 mit Spülgas 46 ist der Umstand, dass aus dem Inneren des Gasspeichers 10 sowie von der Oberfläche des Sorptionsmaterials 18 auch Staubverunreinigungen und Flüssigkeitstropfen ausgeblasen werden können.

Da das Tankentnahmeventil 34 an der Ausströmseite des Gasspeichers 10 verschlossen und das Spülventil 38 geöffnet ist, strömt das mit Verunreinigungen beladene Spülgas 44 über das Spülventil 38 dem ersten Umschaltventil 42 zu. Dabei passiert das mit Verunreinigungen beladene Spülgas 44 den Gasgütesensor 40. Der Gasgütesensor 40 generiert ein dem Grad der Verunreinigung des beladenen Spülgases 44 entsprechendes Signal und überträgt dieses über die Signalleitung 76 an das Steuergerät 60 im Falle einer automatisierten Reinigung des Sorptionsmaterials 18 des Gasspeichers 10.

Über das Steuergerät 60 kann via Signalleitung 74 die Reinigungsstufe 48 aktiviert werden. Am ersten Umschaltventil 42 kann entsprechend der Schaltstellung des ersten Umschaltventiles 42 das mit Verunreinigungen beladene Spülgas 44 sowohl der Reinigungsstufe 48 zugeführt werden als auch dem Gaszwischenpeicher 50 zugeleitet werden. Der Gaszwischenpeicher 50 ist optional vorhanden. Passiert das mit Verunreinigungen beladene Spülgas 44 die Reinigungsstufe 48, werden die Verunreinigungen aus dem beladenen Spülgas 44 ent-

-17-

fernt. Das gereinigte Spülgas 46 strömt dem zweiten Umschaltventil 52 zu. Vom zweiten Umschaltventil 52 aus wird das gereinigte Spülgas 46 in Richtung des Abzugs 58 gepumpt. Ist das Abzugsventil 56 geöffnet, strömt das gereinigte Spülgas 46 in den Abzug 58. Ist das Abzugsventil 56 geschlossen, so strömt das gereinigte Spülgas 46 dem Tankeinlassventil 26 zu und kann in einem weiteren Reinigungszyklus über den Einfüllstutzen 32 erneut in das Innere des Gasspeichers 10 gelangen.

Über das Steuergerät 60 können neben der Reinigungsstufe 48 über die Signalleitung 74 auch der optional vorhandene Gaszwischenpeicher 50 sowie das Förderaggregat 54 angesteuert werden. Vom Steuergerät 60 aus verlaufen ferner die Signalleitung 72 zur Heizeinrichtung 20 sowie Ansteuerleitungen, so wie die Ansteuerleitung 62 zum Tankeinlassventil 26, so wie die Ansteuerleitung 64 zum Absperrventil 28 und die Ansteuerleitung 66 zum Öffnen oder Schließen des Abzugsventils 56.

Das Entleeren des Gasspeichers 12 kann sowohl nach dem Schließen des Tankentnahmeventiles 34 und dem Öffnen des Spülventiles 38 in den optional vorhandenen Gaszwischenpeicher 50 und von diesem via zweites Umschaltventil 52 und geöffnetes Abzugsventil 56 in den Abzug 58 erfolgen, wo der gasförmige Kraftstoff zum Beispiel einer thermischen Verwertung zugeführt werden kann. Alternativ kann das Entleeren des Gasspeichers 10 auch bei geschlossenem Spülventil 38 und geschlossenem Tankentnahmeventil 34 über das geöffnete Tankeinlassventil 26 bei geschlossenem ersten Absperrventil 28 und geöffnetem Abzugsventil 56 unmittelbar in den Abzug 58 erfolgen. Das Druckniveau im Gasspeicher 10 nach dessen Entleerung liegt bei ≤ 3 bar, bevorzugt $\leq 1,5$ bar und besonders bevorzugt auf Umgebungsdrukkniveau.

Die Desorption von Verunreinigungen von Sorptionsmaterial 18 des Gasspeichers 10 durch Aufheizen des Sorptionsmaterials 18 über die Heizeinrichtung 20 kann je nach Grad der Verunreinigung des Sorptionsmaterials 18 ein- oder mehrfach erfolgen. Auch die Evakuierung des Innenraumes des Gasspeichers 10 mittels der Vakuumpumpe kann ein- oder mehrfach erfolgen, wobei über den geringen Druck innerhalb des Gasspeichers 12 die Verunreinigungen vom Sorptionsmaterial 18 desorbieren, da mit der Absenkung des Gesamtdruckes im freien Speichervolumen des Gasspeichers 10 auch der Partialdruck der Verunreinigungen abgesenkt wird. Ferner können die Beheizung und die Evakuierung des Gasspeichers 10 kombiniert miteinander vorgenommen werden.

-18-

Die Heizeinrichtung 20 kann – wie oben erwähnt – zur Temperierung des Spülgases 46 herangezogen werden, welches dem Inneren des Gasspeichers 10 über das erste, geöffnet stehende Absperrventil 28 und das geöffnete Tankeinlassventil 26 zuströmt. Das Aufheizen des Sorptionsmaterials 18, die Erzeugung des Unterdruckes im Gasspeicher 10 über die
5 Vakuumpumpe sowie das Ausblasen des Spülgases 46 durch Aufheizen oder Absenken des Druckes kann mehrfach wiederholt oder miteinander kombiniert oder zyklisch vorgenommen werden.

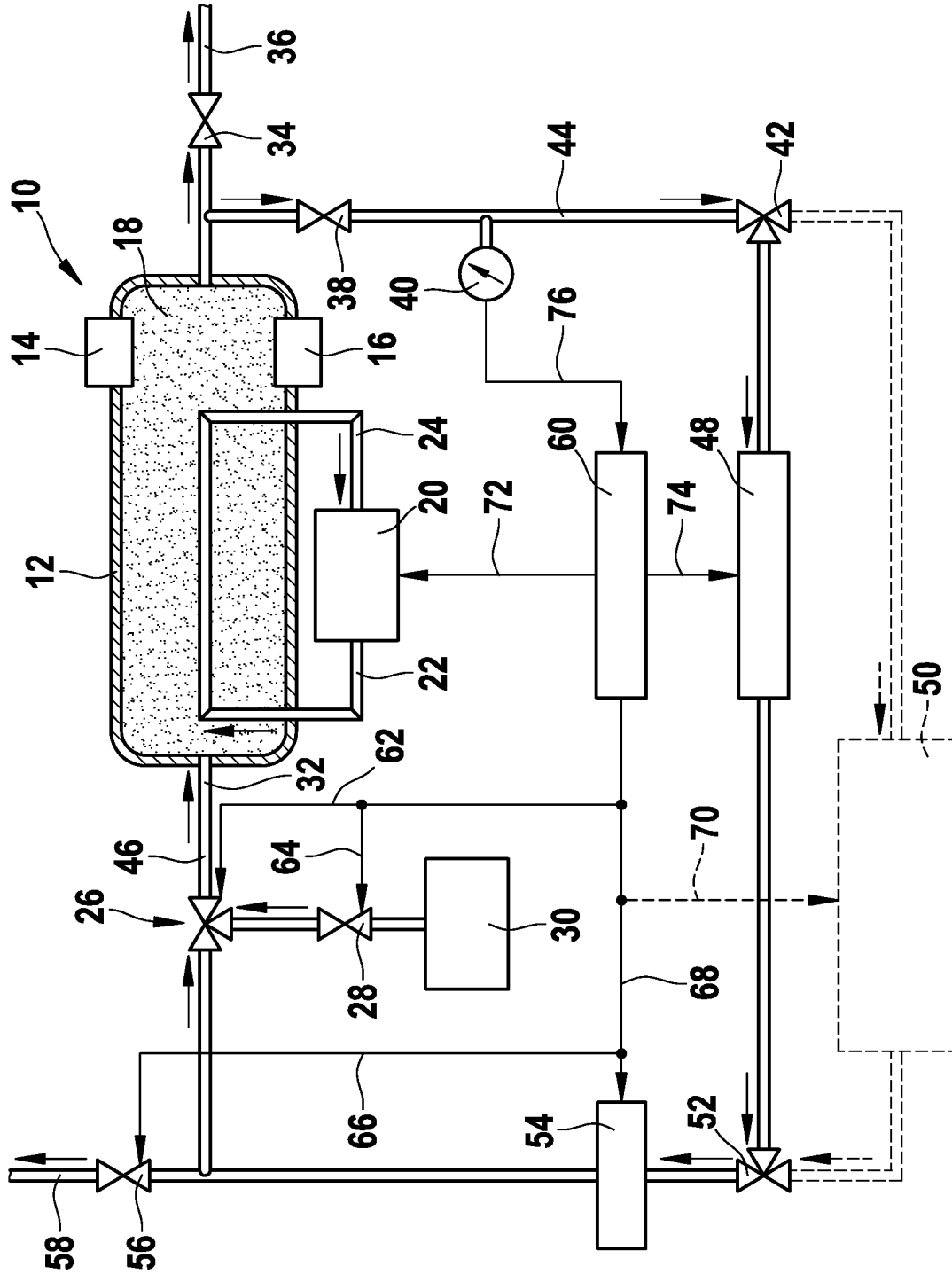
Bleibt der Grad der Verunreinigungen des Sorptionsmaterials 18 durch Fremdstoffe nach
10 Durchlauf der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrensschritte so hoch, dass dessen Speicherkapazität nur unzureichend verbessert wurde, kann über die am Gasspeicher 10 vorgesehene Füllöffnung 14 bzw. die am Gasspeicher 10 ausgebildete Entnahmeöffnung 16 das Sorptionsmaterial 18 ausgewechselt werden. Alternativ dazu kann auch der Gasspeicher
15 10 – zum Beispiel bei Anwendungen im Kraftfahrzeugbereich – komplett aus dem Fahrzeug ausgebaut werden, ein neuer Gasspeicher 10 mit Sorptionsmaterial 18 (MOF) in dieses eingebaut werden und der aus dem Kraftfahrzeug ausgebaute Gasspeicher 10 außerhalb des Fahrzeugs regeneriert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung eines Gasspeichers (10), insbesondere eines Sorptionspeichers, in dem sich ein Sorptionsmaterial (18) befindet, mit nachfolgenden Verfahrensschritten:
 - a) dem Entleeren des Gasspeichers (10) über ein Tankeinlassventil (26) in einen Abzug (58) oder über ein Spülventil (38) in einen Gaszwischenpeicher (50) und mindestens einer der Verfahrensschritte
 - b₁) dem Aufheizen des Sorptionsmaterials (18) über eine Heizeinrichtung (20)
 - b₂) Erzeugen eines Unterdrucks im Gasspeicher (10) zur Desorption von Verunreinigungen vom Sorptionsmaterial (18) mittels eines Förderaggregates (54).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Verfahrensschritt a) ein Entnahmeventil (34) geschlossen und das Spülventil (38) geöffnet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Verfahrensschritt b₁) das Aufheizen des Gasspeichers (10) zur Desorption von Verunreinigungen vom Sorptionsmaterial (18) auf eine Maximaltemperatur T_{\max} von 350°C, bevorzugt 200°C oder zum Austreiben des mit Verunreinigungen beladenen Spülgases (44) erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Verfahrensschritt b₁) oder b₂) der Gasspeicher (10) mindestens einmal mit reinem oder gereinigtem oder inertem Spülgas gespült wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mit Verunreinigungen beladenes Spülgas (44) einer Reinigungsstufe (48) zugeführt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mit Verunreinigungen beladenes Spülgas (44) über die Heizeinrichtung (20) temperiert und getrocknet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mit desorbierten Verunreinigungen beladenes Spülgas (44) durch Aufheizen des Gasspeichers (10) über die Heizeinrichtung (20) und/oder Absenken des Drucks im Gasspeicher (10) mittels des Förderaggregates (54) ausgetrieben wird.

-20-

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte b₁) oder b₂) zyklisch oder mehrfach wiederholt oder miteinander kombiniert durchgeführt werden.
- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sorptionsmaterial (18) des Gasspeichers (10) über Füll- oder Entnahmeöffnungen (14, 16) am Gasspeicher (10) ausgetauscht wird.
- 10 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Verfahrensschritt a) aus dem Gasspeicher (10) abgefülltes, brennbares Gas inertisiert wird.
- 15 11. Vorrichtung zur Reinigung eines Gasspeichers (10), insbesondere eines Sorptionspeichers, in dem ein Sorptionsmaterial (18) aufgenommen ist, mit einem Tankeinlassventil (26) und einem Tankentnahmeventil (34), dadurch gekennzeichnet, dass dem Gasspeicher (10) eine Heizeinrichtung (20) und/oder ein Förderaggregat (54) zur Erzeugung eines Unterdruckes im Gasspeicher (10) zugeordnet ist.
- 20 12. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasspeicher (10) über ein Spülventil (38) in einen Gaszwischenpeicher (50) oder über das Tankeinlassventil (26) in einen Abzug (58) entleerbar ist.
- 25 13. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gasspeicher (10) ein Spülventil (38) und ein erstes Umschaltventil (42) zur Beaufschlagung einer Reinigungsstufe (48) mit mit Verunreinigungen beladenem Spülgas (44) zugeordnet sind.
- 30 14. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Spülventil (38) und dem ersten Umschaltventil (42) ein Gasgütesensor (40) angeordnet ist, mit dem der Verunreinigungsgrad des mit Verunreinigungen beladenen Spülgases (44) bestimmt wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053725A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F17C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F17C

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KAI KLEMENT: "Aufbau eines Praktikumversuches zur Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden" INTERNET ARTICLE, [Online] June 2001 (2001-06), XP002442040 Retrieved from the Internet: URL: http://www.physik.uni-augsburg.de/{ferdi/material/wasserstoff} pages 20,26,27; figure 4.1	1-14
X	WO 99/59701 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 25 November 1999 (1999-11-25) page 17, line 19 - page 18, line 23	1-9
X	WO 97/44118 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 27 November 1997 (1997-11-27) page 43, line 21 - page 44, line 25	1-9
	----- -/--	

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

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2007

Date of mailing of the international search report

08/08/2007

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

Stängl, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053725

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/041843 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 22 May 2003 (2003-05-22) page 30, line 11 - page 31, line 22 -----	1-9
X	US 6 132 492 A (HULTQUIST STEVEN J [US] ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 11, lines 14-65 -----	1-9
X	US 4 343 770 A (SIMONS HAROLD M) 10 August 1982 (1982-08-10) column 3, line 60 - column 7, line 64 -----	1,2
A	FR 2 215 576 A1 (CONTINENTAL OIL CO [US]) 23 August 1974 (1974-08-23) page 2, line 4 - page 4, line 37 -----	1-14
A	US 6 019 823 A (TISCHLER MICHAEL A [US] ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) column 2, lines 46-67 -----	1-14
A	US 4 444 727 A (YANAGIHARA NOBUYUKI [JP] ET AL) 24 April 1984 (1984-04-24) column 3, line 57 - column 6, line 36 -----	1-14
A	GROLL M ET AL: "INVESTIGATION OF FAST REACTION BEDS FOR METAL HYDRIDE THERMODYNAMIC ENGINES" HYDROGEN ENERGY PROGRESS. PROCEEDINGS OF THE WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, vol. 3, 15 July 1984 (1984-07-15), pages 1359-1369, XP002036127 page 1360, paragraph 6 - page 1367, paragraph 1 -----	1-14
A	DE 101 10 169 A1 (DENSO CORP [JP]) 27 September 2001 (2001-09-27) cited in the application abstract -----	1-14
A	N. ELSNER: "Grundlagen der Technischen Thermodynamik" 1973, BERTELSMANN UNIVERSITÄTSVERLAG, BERLIN, XP002441173 page 68, paragraph 1-4; figure 5.3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9959701	A	25-11-1999	AU 4199699 A	06-12-1999
			EP 1093395 A1	25-04-2001
			IL 139782 A	28-03-2004
			JP 2002515570 T	28-05-2002
			TW 228260 B	21-02-2005
WO 9744118	A	27-11-1997	AT 230294 T	15-01-2003
			AU 713214 B2	25-11-1999
			AU 3457297 A	09-12-1997
			CA 2225221 A1	27-11-1997
			CN 1181716 A	13-05-1998
			DE 69718137 D1	06-02-2003
			DE 69718137 T2	09-10-2003
			EP 0854749 A1	29-07-1998
			JP 11511233 T	28-09-1999
			TW 434038 B	16-05-2001
WO 03041843	A	22-05-2003	TW 249429 B	21-02-2006
			US 2003106429 A1	12-06-2003
US 6132492	A	17-10-2000	NONE	
US 4343770	A	10-08-1982	NONE	
FR 2215576	A1	23-08-1974	NONE	
US 6019823	A	01-02-2000	NONE	
US 4444727	A	24-04-1984	JP 1275006 C	31-07-1985
			JP 56088803 A	18-07-1981
			JP 59053201 B	24-12-1984
DE 10110169	A1	27-09-2001	JP 2001322801 A	20-11-2001
			US 2001027724 A1	11-10-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. F17C5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
F17C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KAI KLEMENT: "Aufbau eines Praktikumversuches zur Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden" INTERNET ARTICLE, [Online] Juni 2001 (2001-06), XP002442040 Gefunden im Internet: URL: ">http://www.physik.uni-augsburg.de/{ferdi/material/wasserstoff> Seiten 20,26,27; Abbildung 4.1	1-14
X	WO 99/59701 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 17, Zeile 19 - Seite 18, Zeile 23	1-9
X	WO 97/44118 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 27. November 1997 (1997-11-27) Seite 43, Zeile 21 - Seite 44, Zeile 25	1-9
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Juli 2007	08/08/2007
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 Stängl, Gerhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/041843 A (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 22. Mai 2003 (2003-05-22) Seite 30, Zeile 11 - Seite 31, Zeile 22 -----	1-9
X	US 6 132 492 A (HULTQUIST STEVEN J [US] ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Spalte 11, Zeilen 14-65 -----	1-9
X	US 4 343 770 A (SIMONS HAROLD M) 10. August 1982 (1982-08-10) Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 64 -----	1,2
A	FR 2 215 576 A1 (CONTINENTAL OIL CO [US]) 23. August 1974 (1974-08-23) Seite 2, Zeile 4 - Seite 4, Zeile 37 -----	1-14
A	US 6 019 823 A (TISCHLER MICHAEL A [US] ET AL) 1. Februar 2000 (2000-02-01) Spalte 2, Zeilen 46-67 -----	1-14
A	US 4 444 727 A (YANAGIHARA NOBUYUKI [JP] ET AL) 24. April 1984 (1984-04-24) Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 6, Zeile 36 -----	1-14
A	GROLL M ET AL: "INVESTIGATION OF FAST REACTION BEDS FOR METAL HYDRIDE THERMODYNAMIC ENGINES" HYDROGEN ENERGY PROGRESS. PROCEEDINGS OF THE WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, Bd. 3, 15. Juli 1984 (1984-07-15), Seiten 1359-1369, XP002036127 Seite 1360, Absatz 6 - Seite 1367, Absatz 1 -----	1-14
A	DE 101 10 169 A1 (DENSO CORP [JP]) 27. September 2001 (2001-09-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-14
A	N. ELSNER: "Grundlagen der Technischen Thermodynamik" 1973, BERTELSMANN UNIVERSITÄTSVERLAG, BERLIN, XP002441173 Seite 68, Absatz 1-4; Abbildung 5.3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053725

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9959701	A	25-11-1999	AU	4199699 A	06-12-1999
			EP	1093395 A1	25-04-2001
			IL	139782 A	28-03-2004
			JP	2002515570 T	28-05-2002
			TW	228260 B	21-02-2005
WO 9744118	A	27-11-1997	AT	230294 T	15-01-2003
			AU	713214 B2	25-11-1999
			AU	3457297 A	09-12-1997
			CA	2225221 A1	27-11-1997
			CN	1181716 A	13-05-1998
			DE	69718137 D1	06-02-2003
			DE	69718137 T2	09-10-2003
			EP	0854749 A1	29-07-1998
			JP	11511233 T	28-09-1999
			TW	434038 B	16-05-2001
WO 03041843	A	22-05-2003	TW	249429 B	21-02-2006
			US	2003106429 A1	12-06-2003
US 6132492	A	17-10-2000	KEINE		
US 4343770	A	10-08-1982	KEINE		
FR 2215576	A1	23-08-1974	KEINE		
US 6019823	A	01-02-2000	KEINE		
US 4444727	A	24-04-1984	JP	1275006 C	31-07-1985
			JP	56088803 A	18-07-1981
			JP	59053201 B	24-12-1984
DE 10110169	A1	27-09-2001	JP	2001322801 A	20-11-2001
			US	2001027724 A1	11-10-2001