

(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  
7. Oktober 2010 (07.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/112466 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*H01M 8/10* (2006.01) *H01M 10/39* (2006.01)  
*H01M 8/18* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/054123
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
29. März 2010 (29.03.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
09157056.4 1. April 2009 (01.04.2009) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** UEBLER, Christoph [DE/DE]; In den Bohngärten 5, 67308 Lautersheim (DE). BENDER, Dietmar [DE/DE]; An der Kuhstrasse 4, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). EHRENSTEIN, Moritz [DE/DE]; Leuschnerstrasse 28, 67063 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Andreas [DE/DE]; Theodor-Heuss-Strasse 1, 64646 Heppenheim (DE). HUBER, Günther [DE/DE]; Otgartstrasse 33, 67071 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** FEAUX DE LACROIX, Stefan; Eastsite One, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/112466 A1

(54) **Title:** METHOD FOR STORING AND TRANSPORTING ELECTROCHEMICAL ENERGY

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR SPEICHERUNG UND TRANSPORT ELEKTROCHEMISCHER ENERGIE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for storing, transporting, and outputting electrochemical energy, wherein storage and output are spatially decoupled, using at least one electrochemical reactor having the reactants alkali metal and sulfur, wherein the electrochemical reactor comprises two compartments, which are separated by a solid electrolyte.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung, zum Transport und zur Abgabe elektrochemischer Energie, wobei Speicherung und Abgabe räumlich entkoppelt sind, unter Verwendung von mindestens einem elektrochemischen Reaktor mit den Reaktanden Alkalimetall und Schwefel, wobei der elektrochemische Reaktor zwei Abteile aufweist, welche durch einen festen Elektrolyten getrennt sind.

## Verfahren zur Speicherung und Transport elektrochemischer Energie

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung und zum Transport elektrochemischer Energie mit einem elektrochemischen Kraftwerk auf Basis von Alkalimetall, insbesondere Natrium, und Schwefel, in der die beiden Reaktanden der elektrochemischen Reaktion aus Vorratsbehältern in einen elektrochemischen Reaktor strömen und die Produkte nach erfolgter elektrochemischer Reaktion abgeführt werden.
- 10 Die Erzeugung elektrochemischer Energie ist im Falle fossiler Kraftwerke mit der Erzeugung von CO<sub>2</sub> verbunden und hat damit erheblichen Einfluss auf den Treibhauseffekt. Energieerzeugung auf Basis regenerativer Energieträger, z. B. Wind, Solar, Geothermie oder Wasserkraft vermeidet diesen Nachteil. Diese regenerativen Energieträger sind zeitlich jedoch nicht beliebig lastganggerecht verfügbar. Außerdem differiert ggf. der Standort der Energieerzeugung vom Ort des Energiebedarfs. Um diesen systembedingten Nachteil zu kompensieren ist eine Speicherung, Pufferung und ggf. auch ein Transport der erzeugten Energie erforderlich.
- 20 Die Energie aus erneuerbaren Quellen, wie Windrädern, Solaranlagen fällt nicht kontinuierlich an. Bedarf und Verfügbarkeit stehen nicht im Einklang. Ein ausschließlich auf erneuerbaren Energien basierendes und dennoch stabiles Stromnetz kann es unter diesen Rahmenbedingungen nicht geben. Es besteht der Bedarf diese Schwankungen durch kostengünstige und energieeffiziente Systeme mit einem hohen Wirkungsgrad
- 25 auszugleichen und zu puffern.
- In vielen dünn besiedelten Regionen der Erde, z. B. Sahara, Island oder „off-shore“ besteht das Potential, aufgrund der geographischen, klimatischen bzw. geologischen Rahmenbedingungen überaus effizient aus Wind, Sonne bzw. geothermischer Wärme
- 30 elektrischen Strom via Windkraft, Solaranlagen bzw. geothermischen Kraftwerk zu erzeugen. Heute mangelt es jedoch an technischen Verfahren, diese Energie in Regionen mit hohem Verbrauch zu transportieren. Traditionelle Leitungssysteme sind durch Netzverluste und Kosten des Netzausbaus limitiert. Die Wasserstofftechnologie, bei der vor Ort erzeugte elektrische Energie in Wasserstoff umgewandelt und anschließend in einer Brennstoffzelle in Strom umgewandelt wird, ist mit einem Gesamtwirkungsgrad von rund 20 % unattraktiv, da Transport und Verflüssigung des Wasserstoffs einen Großteil der Energie verbrauchen.
- 35
- 40 Die Speicherung großer Mengen elektrischer Energie stellt genauso wie der Transport elektrischer Energie über große Distanzen ein bis heute nur unbefriedend gelöstes Problem dar. Zur Speicherung elektrischer Energien werden derzeit im technischen

Maßstab Pumpspeicherkraftwerke verwendet, in denen die potentielle Energie der geodätischen Höhendifferenz des Wassers zur Umwandlung in Strom genutzt wird. Der Aufbau solcher Pumpspeicherkraftwerke ist durch landschaftliche und ökologische Rahmenbedingungen jedoch limitiert. Druckspeicherkraftwerke, in denen die Kompression von Luft zu Energiespeicherung genutzt wird, sind aufgrund ihres vergleichsweise geringen Wirkungsgrades limitiert. Auch andere Formen der Energiespeicherungen wie Superkondensator oder das Schwungrad adressieren andere Zielmärkte (Kurzzeitspeicher). Am nächsten kommen diesem Anspruch Batterien, welche in verschiedenen Konzepten technisch realisiert wurden.

10

Aus der DE-A-2635900 ist eine Batterie bekannt, die mindestens ein geschmolzenes Alkalimetall als Anode und einen kathodischen Reaktionsteilnehmer, welcher elektrochemisch umkehrbar reaktionsfähig ist mit dem anodischen Reaktionsteilnehmer, enthält. Der kathodische Reaktionsteilnehmer besteht aus geschmolzenen Polysulfidsalzen oder einer zweiphasigen Masse aus geschmolzenem Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigten Polysulfidsalzen. Diese Batterie weist weiterhin Kationendurchlässige Sperrschichten für den Massenflüssigkeitstransport zwischen der anodischen und der kathodischen Reaktionszone auf.

15

Aus der DE-A-2610222 ist eine aus mehreren Schwefel-Natrium-Zellen bestehende Batterie bekannt, wobei jede Zelle 1) ein kathodisches Abteil mit einem bei Betriebstemperatur flüssigen kathodischen Reaktionsstoff 2) aus Schwefel, Phosphor oder Selen oder alkalischen Salzen dieser Elemente, mindestens ein Feststoffelektrolytrohr, das bei der Betriebstemperatur flüssigen anodischen Reaktionsstoff aus einem Alkalimetall, insbesondere Natrium aufweist, sowie einen anodischen Behälter 3), der eine Reserve des anodischen Reaktionsstoffs enthält.

25

Aus der EP-A-116690 ist bekannt, mehrere Natriumschwefelbatterien als Module für ein Energiespeichersystem zusammenzuschalten.

30

All diesen Batterien ist gemeinsam, dass sie als geschlossene Systeme in ihrer Energiespeicherung durch die Menge der in Batterie enthaltenen Reaktanden (Redoxpartner) begrenzt sind. Diese Begrenzung wurde durch die Flow Batterie behoben. Basis dieses Batteriekonzepts sind flüssige, aus Lösungsmittel und Metallsalz bestehende Elektrolyten. Das begrenzte Vorratsvolumen der klassischen Batterie wird durch zweite Vorratsbehälter mit den Reaktanden vergrößert.

35

Aus der DE-A-2927868 ist eine Flow Batterie zur Speicherung und Freisetzung von elektrischer Energie in einer elektrochemischen Zelle mit einem Anoden- und einem Kathodenabteil bekannt, die durch eine semipermeable Ionenaustauschermembran voneinander getrennt sind, wobei man das Anodenabteil mit einer so genannten Ano-

40

lytlösung, einer oxidierbaren Verbindung, die im Wesentlichen in der Anolytlösung gelöst bleibt und aus ihrer oxidierten Form wieder reduziert werden kann, beschickt, die oxidierte Anolytlösung aus dem Anolytabteil entfernt und die oxidierte Anolytlösung speichert. Gleichzeitig beschickt man das Katholytabteil mit einer Katholytlösung, einer  
5 reduzierbaren Verbindung, die im Wesentlichen in dem Katholytlösungsmittel gelöst bleibt und aus ihrer reduzierten Form wieder oxidiert werden kann. Die Anolyt- und die Katholytlösung können in zwei sich entsprechenden Behältern aufbewahrt und mit Umwälzpumpen durch das Anoden- und Kathodenabteil zirkuliert werden. Die Katholytlösung kann beispielsweise sechswertiges Brom und die Anolytlösung zweiwertiges  
10 Brom enthalten.

Aus der DE-A-1771148 und der US-A-3533848 ist ein System zur Gewinnung elektrischer Energie durch elektrochemische Kombination von Natrium und Schwefel bekannt, dadurch gekennzeichnet, dass es ein für Natriumionen durchgängiges Dia-  
15 phragma mit benachbarten Räumen für Natrium und Schwefel, einen Behälter zur Lagerung des Natriums außerhalb der Zelle, Leitungen zur Beförderung des Natriums vom Lagerbehälter zur Brennstoffzelle, einen Behälter zur Lagerung des Schwefels außerhalb der Zellen und Leitungen zur Beförderung des Schwefels vom Lagerbehälter zur Zelle aufweist. Die Zellen können beispielsweise elektrisch in Serie geschaltet sein.  
20

Aus der JP-A-2001118598 ist es bekannt, Natriumschwefelbatterien mit zwei oder mehr Tanks für geschmolzenes Natrium zu betreiben.

Aus der JP-A-2002184456 ist bekannt, eine Natriumschwefelbatterie mit einem externen Lagertank für Schwefel zu betreiben, welcher mit der Batterie fest verbunden ist.  
25

Bei den bekannten Natriumschwefelbatterien und ihren Ausführungen als Flow-Batterie erfolgt die Einspeisung der in den Edukten Natrium und Schwefel gespeicherten Energiemenge und die Entladung durch Umsetzung von Natrium und Schwefel unter Bildung von Natriumsulfid bzw. Natriumpolysulfiden zeitlich und örtlich gekoppelt.  
30

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren für ein elektrochemisches Kraftwerk mit den Einsatzstoffen Alkali, insbesondere Natrium, und Schwefel zur Verfügung zu stellen. Das elektrochemische Kraftwerk wird in einer bevorzugten Ausführungsform betrieben, indem Natrium und Schwefel getrennt zugeführt werden. Dabei wird Strom erzeugt und Natriumpolysulfid produziert. Das Natriumpolysulfid wird aus dem Kraftwerk abgeführt und recycelt. In einer anschließenden Elektrolyse wird das Natriumpolysulfid wieder eingesetzt und unter Energieverbrauch in Natrium und Schwefel rückgespalten. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es  
35 auch, die Prozessschritte Stromerzeugung und Stromverwertung mit Natriumpolysulfidersetzung in einer Anlage durchzuführen. Stromerzeugung und Stromverwertung  
40

können hinsichtlich Energieernte und Lastgang optimiert werden. Die Energieverwertung kann beispielsweise an Orten hoher Energie Verfügbarkeit stattfinden und Stromerzeugung an Orten eines hohen Energiebedarfs.

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung, zum Transport und zur Abgabe elektrochemischer Energie in einem elektrochemischen Kraftwerk, dadurch gekennzeichnet, dass an einem Ort des Energiebedarfs
- 10 1.) jeweils wenigstens ein Vorratsbehälter BS mit hochreinem flüssigem Schwefel und ein Vorratsbehälter BA mit flüssigem hochreinem Alkalimetall bereitgestellt werden
  - 2.) wenigstens eine elektrochemische Alkalimetall/Schwefelzelle bereitgestellt wird, wobei diese Zelle jeweils mindestens folgende Komponenten umfasst:
    - 15 2.1 ein Anodenabteil A für die Aufnahme von flüssigem Alkalimetall
    - 2.2 ein Kathodenabteil K für die Aufnahme von flüssigem Schwefel, wobei
    - 2.3 die Abteile A und K durch einen festen Elektrolyten E getrennt sind, der bei der Betriebstemperatur der Zelle für durch Oxidation des Alkalimetalls gebildete Kationen durchlässig ist,
    - 2.4 Elektroden für den Schluss eines äußeren Stromkreises für den durch die Um-
    - 20 setzung des Alkalimetalls mit dem Schwefel erzeugt elektrischen Strom
  - 3.) Vorratsbehälter BA mit dem Anodenabteil A und Vorratsbehälter BS mit dem Kathodenabteil K verbunden werden unter Zufuhr von flüssigem Alkalimetall in das Anodenabteil A und flüssigem Schwefel in das Kathodenabteil K
  - 25 4.) der äußere Stromkreis unter Oxidation des Alkalimetalls, Bildung von Alkalisulfiden im Kathodenabteil K und Stromfluss geschlossen wird,
  - 5.) die im Kathodenabteil gebildeten Alkalisulfide abgezogen und in einem Vorrats-
  - 30 behälter BAS gesammelt werden,
  - 6.) die im Vorratsbehälter BAS gesammelten Alkalisulfide zu einer zweiten elektrochemischen Zelle an einem Ort hoher Energieverfügbarkeit und Elektrolyse in der elektrochemischen Zelle unter Bildung von Schwefel und hochreinem Natrium transportiert werden,
  - 35 7.) wenigstens einer der in Schritt 6 gewonnenen Komponenten Schwefel und Alkalimetall an einen Ort des Energiebedarfs transportiert und in ein als Stromerzeuger geschaltetes elektrochemisches Kraftwerk eingespeist wird.
  - 40

Die Betriebstemperatur der elektrochemischen Zelle beträgt vorzugsweise wenigstens 250 °C und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 300 °C bis 350 °C.

5 Die im Kathodenabteil gebildeten Alkalimetallsulfide können Alkalimetallsulfid und/oder die entsprechenden Polysulfide umfassen, insbesondere Polysulfide der Formel  $M_2S_x$ , worin x eine Zahl > 2 bedeutet, insbesondere Natriumpolysulfide  $Na_2S_x$ .

10 Bei der Stromerzeugung im Alkalimetallschwefel-Reaktor wird Alkalimetall im Anodenraum am Elektrolyten E oxidiert, wobei die gebildeten Alkalimetallkationen durch die semipermeable Wand des Elektrolyten E in den Kathodenabteil wandern und sich dort mit dem Schwefel zu Alkalisulfiden umsetzen.

15 Orte des Energiebedarfs sind insbesondere alle Orte, an denen Energie erforderlich ist und nicht in hinreichendem Maße zur Verfügung steht. Orte hoher Energieverfügbarkeit sind insbesondere Orte, an denen elektrischer Strom kostengünstig und insbesondere umweltschonend erzeugt werden kann, wobei die Erzeugung durch übliche Kraftwerke, aber auch insbesondere durch Solarenergie oder Wasser und Windkraft erzeugt werden kann.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt daher den Transport von Alkalimetall, insbesondere Natrium, und Schwefel zum Zwecke der Verstromung in dem erfindungsgemäßen Verfahren über weite Distanzen, beispielsweise via Schiff. So ist der Transport von Natrium und Schwefel von einem für regenerierbare Energien bevorzugten Standort zu einem beispielsweise tausende Kilometer entfernten Verbrauchsstandort und  
25 Rücktransport des anfallenden Natriumpolysulfids zur neuerlichen Spaltung energetisch möglich. Hierdurch gelingt es, regenerative Energiequellen gezielt an Orten zu nutzen, an denen Energie im Überschuss erzeugt werden kann. Im Gegenzug kann die durch das Prinzip der Natriumschwefel-Elektrolyse gespeicherte Energie zu Orten transportiert werden, an denen ein entsprechender Bedarf besteht.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform basiert das erfindungsgemäß zu verwendende elektrochemische Kraftwerk auf Reaktorzellen, die in Zahl und Bauart dem jeweiligen Einsatz angepasst sind. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Zelle des Rohrreaktors vor. Dabei können klassische Elektrolyse-Zellen, ähnlich der Membranzelle bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse genutzt werden. Im System Natrium-Schwefel  
35 trennt jedoch der feste Elektrolyt E, insbesondere eine Natrium-Ionen leitende Funktionskeramik, die flüssigen Reaktanden. Mehrere Einzelzellen lassen sich zu Modulen zusammenfassen. Zur Optimierung der Leistung werden mehrere durch den Elektrolyten getrennte Zelleinheiten parallel geschaltet. Eine weitere mögliche Zellgeometrie sind röhrenförmige Zellen, in denen Natrium und Schwefel, durch die Natrium-Ionen leitende Funktionskeramik getrennt, aneinander vorbei strömen. Bei einem vor-  
40

gegebenen Volumen wird, unabhängig von der Bauart der Zelle, die Optimierung des Oberflächen-Volumenverhältnisses von Elektrolyt zu Reaktanden angestrebt, so dass auch bei Großanlagen eine kompakte Bauart möglich ist und die Leistungsdichte pro Volumen möglichst hoch ist. Unabhängig von der Bauart werden die einzelnen Zellen, die jeweils eine Zellenspannung von rund 2 V vorweisen, in Reihen- oder Parallelschaltung miteinander verbunden. Das so eingestellte Spannungsniveau ergibt sich additiv aus den Spannungen der in Reihe verbunden Zellmodule. Die zugeführte Menge von Natrium und Schwefel aus den Vorratsbehältern, durch die Zellen und zurück in den Natriumpolysulfid Vorratsbehälter BAS wird der Stromerzeugung angepasst. Dabei kann die Produktzuführung und Eduktabführung kontinuierlich bzw. diskontinuierlich erfolgen. Alkalimetall, Schwefel und Alkalimetallpolysulfid werden in getrennten, geheizten Vorratsbehältern, insbesondere Tanks gelagert. Grundsätzlich ist jedoch auch eine Vermischung von Schwefel und Alkalimetallpolysulfid möglich, also eine Fahrweise mit lediglich zwei Tanks. Erfindungsgemäß hat die Kraftwerkskapazität keine Begrenzung. Kraftwerksblöcke von > 1 MW, insbesondere 1 – 1.000 MW sind demnach ohne weiteres möglich. Die Spannung der Kraftwerkseinheit kann nach Umwandlung in Drehstrom in das Stromnetz eingespeist werden. Die Optimierung des elektrochemischen Reaktors strebt ein möglichst großes Oberflächen-Volumenverhältnis der Natrium-Ionen leitenden Funktionskeramik zu dem Volumen der Reaktanden an, so dass auch bei Großanlagen eine kompakte Bauart möglich ist und die Leistungsdichte pro Volumen möglichst hoch ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zuführung und/oder Abführung des elektrischen Stroms zu den Elektroden und von den Elektroden weg über eine Mehrzahl von gleichmäßig über die Oberfläche der genannten Elektroden verteilten Punkte. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das flüssige Alkalimetall hochreines Natrium, vorzugsweise mit einem maximalen Gehalt an zweiwertigen Kationen kleiner als 3 ppm. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das flüssige Nicht-Metall Schwefel. Die Zelle wird in einem bevorzugten Verfahren vorzugsweise dadurch betrieben, dass das flüssige Alkalimetall mit Hilfe eines mit Überdruck eingeführten Inertgases zirkuliert wird.

Der Elektrolyt besteht in einer bevorzugten Ausführungsform aus  $\beta$ -Aluminiumoxid oder  $\beta''$  Aluminiumoxid, welches vorzugsweise stabilisiert wird, vorzugsweise mit MgO oder  $\text{Li}_2\text{O}$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der flüssige Schwefel im Kathodenabteil mit einem Leitzusatz versetzt. Bevorzugte Leitzusätze sind Selen, Tetracyanoethylen, Graphite und Ruß.

40

Beispiele

**Beispiel 1:**

A) Stromerzeugung

**5 Apparatur**

Es wurde die in Abbildung 1 als Fließbild gezeigte Laborapparatur eingesetzt.

Die Apparatur wurde mittels elektrischen Heizbändern und einer entsprechenden thermischen Isolierung auf 300 °C gehalten.

Die Apparatur hat 3 Vorratsgefäße B1, B2 mit einem nutzbaren Volumen von je 2,5 Litern und B3 mit einem nutzbaren Volumen von 4 Litern.

15 B1 dient zur Aufnahme von flüssigem Schwefel, B2 zur Aufnahme von Natrium und B3 zur Aufnahme des Schwefels und gebildeten Polysulfids aus B2. C1 ist die Elektrolysezelle. An den mit N<sub>2</sub> gekennzeichneten Stellen kann Stickstoff über Ventile in die Apparatur eingeführt werden. An den mit SV gekennzeichneten Stellen befinden sich Sicherheitsventile. An den gekennzeichneten Stellen befinden sich Messinstrumente zur Bestimmung von Durchfluss (FI), Druck (PI), Stand (LI) und Temperatur (TI).

25 Die Behälter haben eine Schnellverschlussöffnung im Deckel für das Einfüllen von Feststoff. Der Elektrolyseaktor C1, geteilt mit einem keramischen Ionen leitenden Festkörperelektrolyten (200 cm<sup>2</sup>, 2 mm dick), ist durch eine feste Verrohrung mit Absperrventilen mit diesen 3 Vorratsgefäßen verbunden.

Alle Bauteile bestehen aus Edelstahl. Um einen Kurzschluss zu vermeiden sind die unterschiedlich gepolten Leitungen und Apparateile durch geeignete elektrische Isolierungen potentialgetrennt gehalten.

30 Positiv gepolt ist der Schwefel führende Teil der Zelle und die dort angeschlossenen Leitungen und Behälter B1 und B3. Negativ gepolt ist der Natrium führende Teil der Zelle und die dort angeschlossenen Leitungen und der Behälter B2.

35 Messstellen sind vorzugsweise eingerichtet zu:

- Temperatur und Druck in den Behältern B1, B2, B3 und dem Elektrolyseaktor C1,
- Füllstand in den Behältern B1, B2, B3
- 40 - Spülgasmengenstrom in den Behältern B1, B2, B3 und dem Elektrolyseaktor C1,



- Zellenspannung und Elektrolysestrom von Elektrolysereaktor C1.

### **Elektrochemische Stromerzeugung**

- 5 In den Behälter B1 wurde Schwefel als Pulver mit einem Leitzusatz aus 1 % Selen und Tetracyanoethylen eingefüllt und dort unter Inertgas aufgeschmolzen.

In den Behälter B2 wurde hochreines Natrium eingefüllt und dort unter Inertgas aufgeschmolzen.

10

Der negativ gepolte Elektrodenraum des Elektrolysereaktors wurde bis zum Überlauf mit flüssigem Natrium gefüllt. Der positiv gepolte Elektrodenraum des Elektrolysereaktors wurde bis zum Überlauf mit flüssigem Schwefel gefüllt. Beim Überlauf trieb der von B1 zu B3 strömende Stickstoffstrom den Schwefel (später Polysulfid) aus dem Reaktor

15 in den Behälter B3. Die Füllstände der Behälter wurden danach durch Nachfüllen korrigiert. Die Behälter B1 und B2 waren vor Beginn der elektrochemischen Stromerzeugung zu 80 % gefüllt, der Behälter B3 zu 10 %.

20

Vor dem Zuschalten der Elektrolyse wurde das Bodenventil des Behälters B1 (Schwefel) geschlossen und das über eine Drosselblende führende Bodenventil des Behälters B2 (Natrium) geöffnet und das Natriumventil im Bypass geschlossen.

25

Durch Zuschalten eines zwischen Plus- und Minuspol geschalteten regelbaren elektrischen Widerstandes wurde ein Elektrolysestrom von 0,1 bis 40 Ampere dem elektrochemischen Reaktor entnommen. Das elektrochemische Reaktionspotential wurde von Zeit zu Zeit stromlos mit offenen Klemmen bestimmt.

30

Wenn das elektrochemische Reaktionspotential unter den Wert von 2,00 Volt gefallen war, wurde von Hand das Bodenventil des Behälters B1 geöffnet und flüssiger Schwefel in den Reaktor C1 diskontinuierlich zugefahren. Der Natriumraum des Elektrolysereaktors wurde durch den selbsttätigen Zufluss aus dem Vorratsbehälter B2 gefüllt gehalten.

35

Im Laufe des Versuches verminderten sich die Füllstände in den Vorratsbehältern B1 und B2, während der Füllstand in B3 anstieg.

40

Während des Versuches, der über 100 Stunden lief, wurden 2000 g Natriummetall und 4400 g Schwefel umgesetzt. Dabei wurden in Summe 2330 Ah elektrischer Ladung abgegeben. Die mittlere Zellspannung war 1,91 Volt. Die Analyse des in B3 gesammelten Produktes entsprach der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_{2,9}$ .

### **B) Elektrolyse von Natriumpolysulfid**

Die Elektrolyseeinrichtung entsprach dem apparativen Aufbau von Beispiel A) zur Stromerzeugung. In den Behälter B3 wurden 6400 g Natriumpolysulfid der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_{2,9}$  eingesetzt. Das Bodenventil des Behälters B1 (Schwefel) wurde geschlossen und das über eine Drosselblende führende Bodenventil des Behälters B2 (Natrium) wurde geöffnet und das Natriumventil im Bypass geschlossen.

Durch Zuschalten eines zwischen Plus- und Minuspol geschalteten regelbaren elektrischen Elektrolysenetzgerätes wurde ein Elektrolysestrom von 0,1 bis 40 Ampere, Mittelwert 20 Ampere dem elektrochemischen Reaktor zugeführt. Das elektrochemische Reaktionspotential wurde von Zeit zu Zeit stromlos mit offenen Klemmen bestimmt.

Wenn das elektrochemische Reaktionspotential über den Wert von 2,07 Volt gestiegen war, wurde von Hand das Bodenventil des Behälters B3 geöffnet und flüssiges Polysulfid in den Reaktor C1 diskontinuierlich zugefahren. Das im Natriumraum des Elektrolysereaktors gesammelte Natrium floss selbsttätig in den Vorlagebehälter B2 zurück.

Im Laufe des Versuches stiegen die Füllstände in den Vorlagen B1 und B2 an, während der Füllstand in B3 abnahm.

Während des Versuches, der über 100 Stunden ging wurden aus 6400g Polysulfid 2000g Natriummetall erzeugt und 4400g Schwefel erhalten. Dabei wurden in Summe 2330 Ah elektrischer Ladung zugeführt. Die mittlere Zellspannung war 2,25 Volt.

### **Versuchszyklen**

Die Versuche mit der Abfolge elektrochemische Energieerzeugung und elektrochemische Energieverwertung mittels Natriumpolysulfid Elektrolyse wurde 10-mal reproduziert, ohne eine Änderung des Reaktionsverhaltens zu beobachten.

30

### **Beispiel 2:**

#### **2.1 Kraftwerk**

Es wird ein 1000 MW-Speicherkraftwerk ausgelegt, das eine Speicherkapazität für 50 Volllaststunden hat. Das in Abbildung 2 gezeigte Fließbild zeigt dieses Kraftwerk schematisch.

Alle Produkt führenden Apparate und Rohrleitungen werden mittels elektrischer Zusatzheizungen und einer entsprechenden thermischen Isolierung auf 300 °C gehalten.

Es gibt die drei Vorratstanklager B1 und B2 mit einem Volumen von je 22000 m<sup>3</sup> und einen weiteren Tank B3 mit 45.000 m<sup>3</sup>. Die Behälter werden aus Tankschiffen mit flüssigem Natrium (B2) bzw. flüssigem Schwefel (B1) betankt. Es gibt beispielsweise 3 Elektrolysereaktorblöcke C1, C2 und C3 mit einer elektrischen Nennleistung von je 334 MW. Diese Reaktorblöcke bestehen aus modular aufgebauten keramischen Reaktoren mit Ionen leitenden Festkörperelektrolyten.

Ein 1000 MW-Speicherkraftwerk hat ein Reaktorvolumen von insgesamt 5000 m<sup>3</sup> und eine Elektrodenoberfläche von insgesamt 500000 m<sup>2</sup>. Die einzelnen Reaktoren werden über ein potentialgetrenntes Verteilersystem mit Natrium bzw. Schwefel versorgt. Das bei der Reaktion gebildete Polysulfid wird potentialgetrennt gesammelt und dem Tanklager B3 zugeführt.

Um einen Kurzschluss zu vermeiden werden die unterschiedlich gepolten Leitungen und Apparateile durch geeignete elektrische Isolierungen potentialgetrennt gehalten. So wird vorzugsweise der Vorratsbehälter BA mittels einer Potentialtrennung von der Zelle elektrisch getrennt.

Positiv gepolt ist der Schwefel führende Teil der Elektrolysereaktoren. Negativ gepolt ist der Natrium führende Teil der Elektrolysereaktoren.

## 2.2 Elektrochemische Stromerzeugung

Die grundsätzlich dem Aufbau gemäß 2.1) entsprechende Anlage wird durch Zuführung von Strom an einem Ort mit Energieüberschuss zur Speicherung verwendet.

Das elektrochemische Reaktionspotential wird mit einer gesteuerten Zudosierung von Schwefel auf 2,00 Volt pro Einzelzelle gehalten. Durch elektrische Reihen- und Parallelschaltung werden daraus eine Gesamtspannung auf der Gleichstromseite von 1000V und einem Gesamtstrom pro Reaktorblock von 334 kA.

Mit gesteuerten Wechselrichtern wird der Gleichstrom zu Drehstrom umgeformt. Der Drehstrom wird dann mit den Drehstromtransformatoren auf Netzspannung hochgespannt.

### Natriumpolysulfid Elektrolyse

Durch Zuschalten von geregelten Gleichrichtern kann Energie aus dem Netz in den Elektrolysezellen verwertet werden. Dabei wird Polysulfid in die Reaktoren gespeist und Natrium und Schwefel erhalten. Die betreffenden Tanklager werden dabei gefüllt bzw. geleert.

Der Betrag der Gleichströme ist so groß wie bei der Energieerzeugung. Die Ladespannung ist um ca. 0,2 höher als die Entladespannung der Energieerzeugung.

### Ladezyklen

5

Das System ist langzeitstabil und zyklenstabil.

### CO<sub>2</sub>-Vermeidungspotenzial

- 10 Vergleicht man das Speicherkraftwerk aus Beispiel 2 mit einem konventionellen Steinkohlekraftwerk, so ergibt sich bei einer Nennleistung von 700 MW eine Laufzeit von 71 h bis zur Energieäquivalenz (= 50 GWh). Für die Erzeugung der 50 GWh sind bei einem Wirkungsgrad von 38 % und einem spezifischen Kohleverbrauch von 323g/kWh ca. 16.180 to Steinkohle erforderlich. Dem entspricht eine CO<sub>2</sub>-Menge von 48.540 to
- 15 CO<sub>2</sub>, die pro Stromerzeugungszyklus mit dem elektrochemischen Speicherkraftwerk eingespart wird – solange es ausschließlich aus regenerativen Energiequellen gespeist wird.

- 20 Selbst der Transport der Reaktanden über Strecken von mehreren tausend Kilometern macht Sinn. So können Natrium und Schwefel an Orten hoher Energieverfügbarkeit erzeugt und gezielt zu Orten mit hohem Energiebedarf transportiert werden. Beispielsweise können die Reaktanden mittels Photovoltaik in Nordafrika erzeugt werden und anschließend per Hochseetransport in einen Hochseehafen verschifft werden. Bei einer Transportstrecke von 3.000 km und mit einem spezifischen Ölverbrauch eines
- 25 Hochseetankers von 1,6 g Schweröl/t-Fracht/km ergibt sich für eine Beiladung von 50.000 twd ein Schwerölverbrauch von 244 to. Mit einem kinetischen Wirkungsgrad des Verbrennungsmotors von 25 % entspricht das einem Energieverbrauch von 684 MWh. Setzt man für die 50.000 twd Natrium und Schwefel einen konservativen spezifischen Energieinhalt von 123 Wh/kg an, so entspricht die gesamte Beiladung einem
- 30 Energieinhalt von 6.241 MWh. Nach 3.000 km Transportstrecke sind demnach nur 11 % der ursprünglich in den Reaktanden gespeicherten Energie durch den Transport verbraucht.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Speicherung, zum Transport und zur Abgabe elektrochemischer  
5 Energie unter Verwendung eines elektrochemischen Reaktors mit den Reaktan-  
den Alkalimetall und Schwefel in einem elektrochemischen Kraftwerk, dadurch  
gekennzeichnet, dass an einem Ort des Energiebedarfs
- 1.1) jeweils wenigstens ein Vorratsbehälter BS mit hochreinem flüssigem  
10 Schwefel und ein Vorratsbehälter BA mit flüssigem hochreinem Alkalimetall  
bereitgestellt werden
- 2.) wenigstens ein elektrochemischer Alkalimetall/Schwefelreaktor bereitge-  
stellt wird, wobei dieser Reaktor jeweils mindestens folgende Komponenten  
umfasst:
- 15 2.1 ein negativ gepoltes Abteil A für die Aufnahme von flüssigem Alkalimetall  
2.2 ein positiv gepoltes Abteil K für die Aufnahme von flüssigem Schwefel, wo-  
bei  
2.3 die Abteile A und K durch einen festen Elektrolyten E getrennt sind, der bei  
der Betriebstemperatur der Zelle für durch Oxidation des Alkalimetalls ge-  
20 bildete Kationen durchlässig ist,  
2.4 Elektroden für den Schluss eines äußeren Stromkreises für den durch die  
Umsetzung des Alkalimetalls mit dem Schwefel erzeugten elektrischen  
Strom
- 3.) Vorratsbehälter BA mit dem negativ gepolten Abteil A und Vorratsbehälter  
25 BS mit dem positiv gepolten Abteil K verbunden werden unter Zufuhr von  
flüssigem Alkalimetall in das negativ gepolte Abteil A und flüssigem Schwe-  
fel in das positiv gepolte Abteil K
- 4.) der äußere Stromkreis unter Oxidation des Alkalimetalls, Bildung von Alka-  
lisulfiden im Kathodenabteil K und Stromfluss geschlossen wird,
- 30 5.) die im Kathodenabteil gebildeten Alkalisulfide abgezogen und in einem Vor-  
ratsbehälter BAS gesammelt werden,  
6.) die im Vorratsbehälter BAS gesammelten Alkalisulfide zu einer zweiten e-  
lektrochemischen Zelle an einem Ort hoher Energieverfügbarkeit und Elekt-  
rolyse in der elektrochemischen Zelle unter Bildung von Schwefel und  
35 hochreinem Natrium transportiert werden,
- 7.) wenigstens einer der in Schritt 6 gewonnenen Komponenten Schwefel und  
Alkalimetall an einen Ort des Energiebedarfs transportiert und in ein als  
40 Stromerzeuger geschaltetes Alkalimetallschwefel-Kraftwerk eingespeist  
wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführung und/oder Abführung des elektrischen Stroms zu den Elektroden und von den Elektroden weg über eine Mehrzahl von gleichmäßig über die Oberfläche der genannten Elektroden verteilten Punkte erfolgt.  
5
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Alkalimetall hochreines Natrium ist.
- 10 4. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorratsbehälter BA mittels einer Potentialtrennung von der Zelle elektrisch getrennt ist.
- 15 5. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Alkalimetall-Metall mit Hilfe eines mit Überdruck eingeführten Inertgases zirkuliert wird.
- 20 6. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Kathodenabteil flüssiger Schwefel und Natriumpolysulfid enthalten sind.
- 25 7. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Kathodenabteil flüssiger Schwefel und flüssiges Natriumpolysulfid enthalten sind.
- 30 8. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt E  $\beta$ -Aluminiumoxid, oder  $\beta$ -Aluminiumoxid verwendet werden, die gegebenenfalls stabilisiert sind, vorzugsweise mit MgO oder  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- 35 9. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Betriebstemperatur von wenigstens 300 °C eingehalten wird.
- 40 10. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Kathodenabteil ein Leitsalz verwendet wird.
11. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zelle als Rohrreaktor vorliegt.

12. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Alkalimetall hochreines Natrium ist mit einem maximalen Gehalt an zweiwertigen Kationen kleiner als 3 ppm.
- 5
13. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Entladung gebildete Alkalimetallpolysulfid in wenigstens einen Vorratsbehälter eingebracht wird, dieser Vorratsbehälter von der zur Entladung und Strombereitstellung verwendeten Anlage abgekoppelt wird und an einem räumlich getrennten Ort durch Zuführung elektrischer Energie in einer zweiten Zelle in Alkalimetall und Schwefel aufgespalten wird, wobei die zweite Zelle der Bauart nach der ersten Zelle entsprechen kann.
- 10
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Elektrolyse des Natriumpolysulfids erforderliche Strom an einem räumlich getrennten Ort mittels Solar-, Wind-, Wasserkraftwerken oder Geothermie erzeugt wird.
- 15
- 20

FIG.1

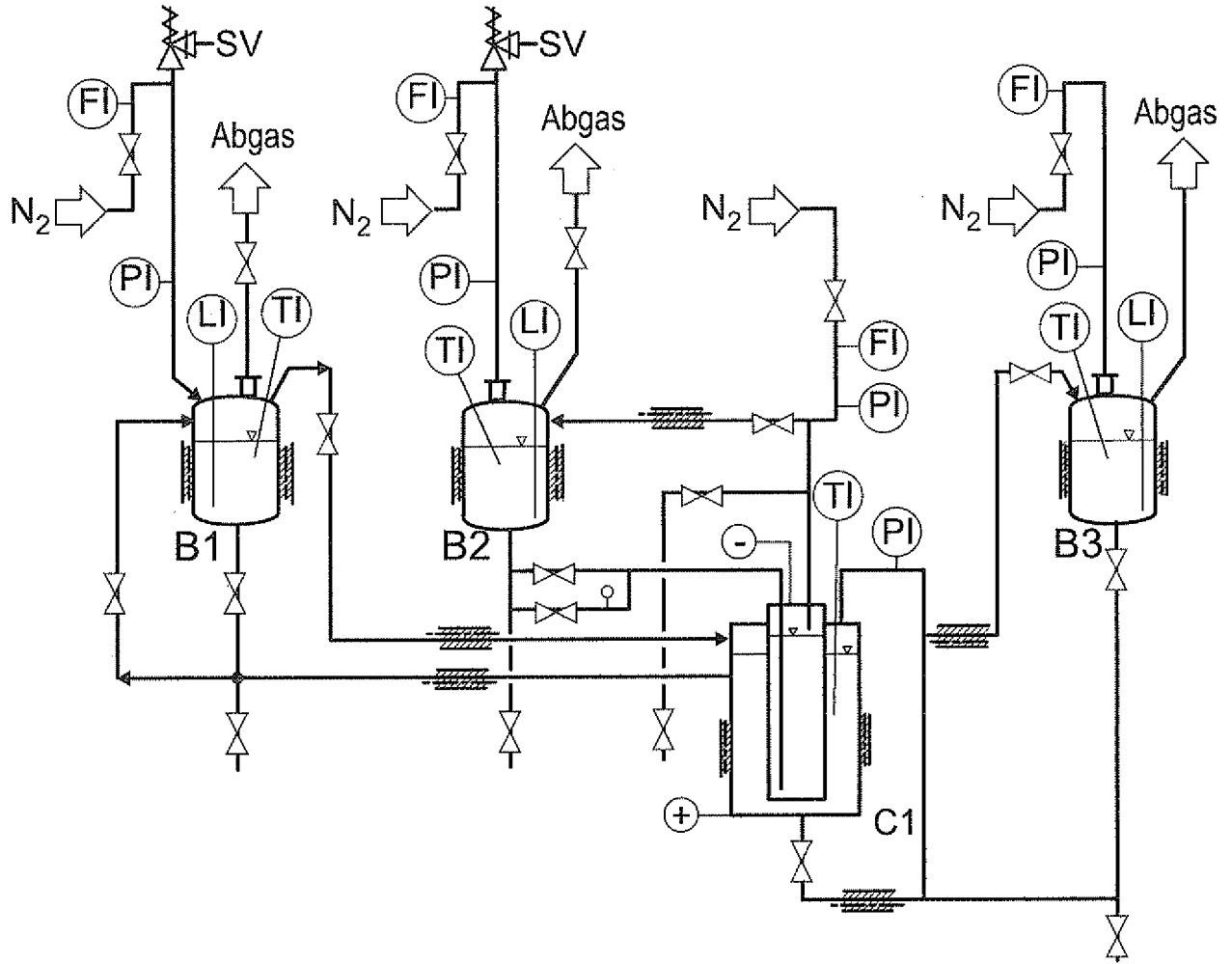
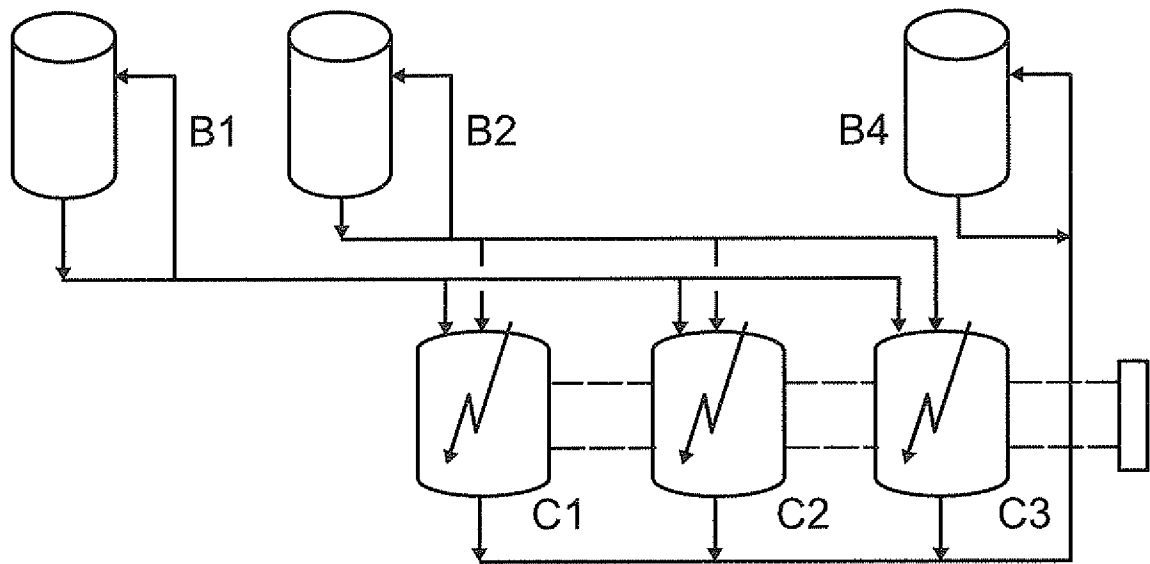




FIG.2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/054123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/10 H01M8/18 H01M10/39  
 ADD.

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)  
 H01M

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

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

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 533 848 A (WINN OLIVER H) 13 October 1970 (1970-10-13) cited in the application	1,3,4, 6-14
Y	column 2, line 3 - column 2, line 17 column 2, line 30 - column 5, line 56 figure 1	2,5
Y	US 4 049 885 A (MITOFF STEPHEN PAUL) 20 September 1977 (1977-09-20) column 3, line 23 - column 4, line 2 figure 6	2
Y	JP 2001 118598 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 27 April 2001 (2001-04-27) cited in the application paragraph [0013]	5

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

22 June 2010

Date of mailing of the international search report

29/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Panitz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3533848	A	13-10-1970	DE 1771148 A1 10-02-1972
			FR 1560882 A 21-03-1969
			GB 1199826 A 22-07-1970
-----			
US 4049885	A	20-09-1977	NONE
-----			
JP 2001118598	A	27-04-2001	NONE
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054123

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. H01M8/10 H01M8/18 H01M10/39  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**H01M**

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

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

**EPO-Internal**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 533 848 A (WINN OLIVER H) 13. Oktober 1970 (1970-10-13) in der Anmeldung erwähnt	1,3,4, 6-14
Y	Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 2, Zeile 17 Spalte 2, Zeile 30 - Spalte 5, Zeile 56 Abbildung 1	2,5
Y	US 4 049 885 A (MITOFF STEPHEN PAUL) 20. September 1977 (1977-09-20) Spalte 3, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 2 Abbildung 6	2
Y	JP 2001 118598 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 27. April 2001 (2001-04-27) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0013]	5

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

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"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)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>"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</li> <li>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>"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</li> <li>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>22. Juni 2010</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>29/06/2010</b>
---	--

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Panitz, J</b>
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054123

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3533848	A 13-10-1970	DE 1771148 A1 FR 1560882 A GB 1199826 A	10-02-1972 21-03-1969 22-07-1970
US 4049885	A 20-09-1977	KEINE	
JP 2001118598	A 27-04-2001	KEINE	