



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C10B 53/00, C10J 3/66</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/25790</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03314</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. November 1998 (12.11.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 50 327.6 13. November 1997 (13.11.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UMWELTECHNIK STEFAN BOTHUR [DE/DE]; Hohe Strasse 25, D-01561 Wildenhain (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOTHUR, Stefan [DE/DE]; Hohe Strasse 25, D-01561 Wildenhain (DE). MÜLLER, Thomas [DE/DE]; Guts-Muts-Strasse 28, D-01139 Dresden (DE).</p> <p>(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG &amp; PARTNER GBR; Gostritzer Strasse 61-63, D-01217 Dresden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, NZ, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i></p>	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS OR LIQUID HYDROCARBONS OUT OF RENEWABLE RAW OR REFUSE MATERIALS CONTAINING CELLULOSE

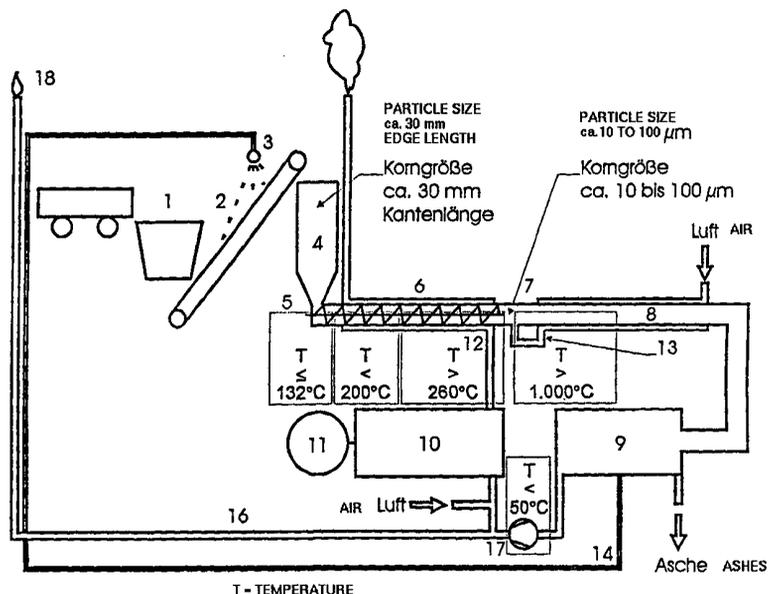
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHESEGAS ODER FLÜSSIGEN KOHLENWASSERSTOFFEN AUS NACHWACHSENDEN, ZELLULOSEHALTIGEN ROH- ODER ABFALLSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing liquid hydrocarbons or synthesis gas out of renewable raw or refuse materials whose consistency makes it especially suitable for subsequent combustion in internal combustion engines. In addition, contaminated materials containing cellulose such as refuse wood should be able to be used. The materials containing cellulose are reduced in size, impregnated with an inorganic alkali salt solution, and are brought to a heated delivery device. The materials are heated to a temperature of at least 250 °C during delivery, and a foam-like material containing carbon is produced during heating.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Synthesegas aus nachwachsenden, zellulosehaltigen Roh- oder Abfallstoffen, das insbesondere durch seine Konsistenz für eine nachfolgende Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen geeignet ist. Dabei sollen auch kontaminierte zellulosehaltige Stoffe, wie Abfallholz, verwertet werden können. Die zellulosehaltigen Stoffe werden zerkleinert und mit einer anorganischen Alkalisalzlösung getränkt und in eine beheizte Fördereinrichtung gebracht. Bei der Förderung werden sie auf eine Temperatur bis mindestens 250 °C erwärmt und es wird ein sich bei der Erwärmung gebildeter schaumartiger, Kohlenstoff enthaltender Stoff erhalten.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

10           **Verfahren zur Herstellung von Synthesegas oder**  
              **flüssigen Kohlenwasserstoffen aus nachwachsenden,**  
              **zellulosehaltigen Roh- oder Abfallstoffen**

15           Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
              von Synthesegas aus nachwachsenden, zellulosehaltigen  
              Roh- oder Abfallstoffen, das insbesondere durch seine  
              Konsistenz für eine nachfolgende Verbrennung in Ver-  
              brennungskraftmaschinen geeignet ist. Dabei ist be-  
              sonders Abfallholz als Ausgangsstoff für die Herstel-  
20           lung des Synthesgases geeignet, wobei gegebenenfalls  
              im Holz enthaltene Kontaminationen, z.B. Holzschutz-  
              mittel, durch die Verfahrensführung keine Probleme  
              für die Umwelt darstellen. Gegenwärtig ist insbeson-  
              dere das bei Abbrucharbeiten von Gebäuden anfallende  
              Abfallholz problematisch und es muß sehr häufig auf  
25           Sonderdeponien, mit entsprechend hohem Kostenaufwand  
              entsorgt werden. Wegen der relativ geringen Dichte  
              des angefallenen Abfallholzes tritt auch ein ent-  
              sprechend hoher Raumbedarf auf, so daß Möglichkeiten  
              gefunden werden sollten, um anfallendes Abfallholz  
30           mit relativ geringem finanziellen Aufwand entsorgen  
              und sogar nutzen zu können.

35           Eine Möglichkeit hierzu besteht in der seit langem  
              bekannten Holzvergasung, bei der durch Pyrolyse ein  
              Gas erhalten werden kann, das mit seinem Energiege-  
              halt auch in Verbrennungskraftmaschinen verwendet  
              werden kann.

Die bisher verwendeten Gegen- bzw. Gleichstromvergasungsverfahren haben jedoch den Nachteil, daß das erhaltene Pyrolysegas insbesondere durch Teere und andere Stoffe stark verunreinigt ist, so daß eine  
5 Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen erst nach einer aufwendigen und kostenintensiven Reinigung möglich wird. Ein weiteres Problem, das bei diesen bekannten Verfahren nicht oder nur unbefriedigend gelöst ist, ist die Dioxinbildung, die zu einer beträchtlichen Belastung der Umwelt führen kann.  
10

Außerdem ist das Noell-Konversionsverfahren bekannt, bei dem ein Brenngut, das auch Müll- und Kohlebestandteile enthalten kann, pyrolysiert und das gebildete Pyrolysegas mit dem ebenfalls in diesem Prozeß gebildeten Pyrolysekoks mit Stickstoff aus einer  
15 Luftverflüssigungsanlage mobilisiert und in einem Druckbehälter mit reinem Sauerstoff, der ebenfalls aus der Luftzerlegungsanlage stammt, vergast wird. Mit diesem Verfahren können sehr große Mengen an organische Stoffe enthaltendem Abfall, bei hohen Temperaturen in Synthesegas umgewandelt werden. Hierfür ist jedoch ein sehr hoher anlagentechnischer Aufwand und sehr große Mengen an zu vergasenden Stoffen erforderlich, um einen halbwegs wirtschaftlichen Betrieb einer solchen Anlage zu erreichen. Für die  
20 Zuführung der zu vergasenden Stoffe ist ein hoher Logistikaufwand und entsprechend hohe Transportkosten erforderlich.  
25

30 Da aber zellulosehaltige Stoffe eine relativ geringe Dichte aufweisen, ist das erforderliche Transportvolumen entsprechend hoch, so daß ein Betrieb des Noell-Konversionsverfahrens allein mit zellulosehaltigen Ausgangsstoffen relativ ineffektiv ist.  
35

Außerdem ist in DE 44 39 341 A1 ein Verfahren zur thermischen Verwertung von Holz mit oder ohne Kontaminationen durch Pyrolyse und Vergasung der Pyrolyseprodukte bekannt, bei dem der Pyrolyse ein beweglicher Wärmeübertrager, nämlich ein solcher, der bei einer Temperatur schmilzt, die höher als die Pyrolysetemperatur und niedriger als die Vergasungstemperatur liegt, zugegeben wird. Ein solcher Wärmeübertrager kann nach der dort beschriebenen Lehre, beispielsweise Knochenkohle, ein daraus hergestelltes gesintertes Produkt, schlecht wasserlösliche mineralische Reststoffe der thermischen Holzverarbeitung oder Karbonate des Kalzium oder Magnesium sein.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Möglichkeit zu schaffen, aus zellulosehaltigen, nachwachsenden Roh- oder Abfallstoffen flüssige Kohlenwasserstoffe oder ein qualitativ hochwertiges Synthesegas herzustellen, das in seiner Konsistenz zur Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen geeignet ist und in dem auch kontaminierte zellulosehaltige Stoffe, wie Abfallholz, verwertet werden können.

Erfindungsgemäß wird dabei so verfahren, daß die zu vergasenden zellulosehaltigen Roh- oder Abfallstoffe mechanisch zerkleinert und nach, bevorzugt jedoch gleichzeitig bei der Zerkleinerung mit einer anorganischen Alkalisalzlösung getränkt werden. Die so vorbehandelten Stoffe können dann ohne weiteres, beispielsweise in einem Silo zwischengelagert werden, da durch das Tränken mit der Salzlösung die Brandgefahr beseitigt ist und es kann so ein Puffer für die nachfolgende thermische Behandlung geschaffen werden.

Die mit der Salzlösung getränkten zellulosehaltigen

Stoffe gelangen dann in eine Fördereinrichtung, die in bevorzugter Form ein Schneckenförderer ist und werden dort bis zu einer Temperatur von mindestens 250 °C und bevorzugt bis ca. 300° C erwärmt und können gleichzeitig in Richtung auf einen Brenner gefördert werden. Die Erwärmung der Fördereinrichtung erfolgt über deren äußere Mantelflächen, wobei hierfür als Wärmeüberträger z.B. heiße Gase, die entlang der Fördereinrichtung gegen die Förderrichtung geführt sind, verwendet werden können. Zur Erwärmung der Fördereinrichtung wird günstigerweise Abwärme genutzt. So ist es möglich, daß das mit dem Verfahren hergestellte Synthesegas in Verbrennungskraftmaschinen verbrannt wird und deren Abgase für die Erwärmung die Fördereinrichtung auszunutzen, so daß die Energiebilanz des gesamten Prozesses verbessert wird.

Während der Förderung und Erwärmung laufen verschiedene Prozesse und chemische Umwandlungen ab, auf die nachfolgend noch einzugehen sein wird.

Werden Temperaturen oberhalb 200° C erreicht, bildet sich durch die Erwärmung ein schaumartiger, Kohlenstoff enthaltender Stoff, der relativ porös und steif ist. Dieser kann dann in der Fördereinrichtung, z.B. mit der Schnecke fein zermahlen werden, wobei er bis auf eine Körnung von 10 bis 100 µm zerkleinert werden sollte. Mit dieser Körnung kann der so erhaltene Stoff gut mobilisiert und in einem Brenner in einer Flamme unter Zuführung von vorgewärmter Luft teilweise verbrannt werden, wobei selbstverständlich die bei der Wärmebehandlung in der Fördereinrichtung gebildeten Gase ebenfalls durch den Brenner geführt werden.

Im Anschluß an die Verbrennung erfolgt in der Bren-

nerkammer eine Reduktion und es wird ein Synthesegas, das auch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthält, gebildet. Dieses Synthesegas wird aus der Brennerkammer abgezogen und in einer sich anschließenden Gaswäsche gekühlt und gereinigt. Dabei sollte zumindestens eine Komponente der Gaswäsche eine Quentsche sein, mit der das im Synthesegas enthaltene Restwasser kondensiert, Salze, wie z.B.  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$  gelöst und die festen Restpartikel abgeschieden werden. Mit der Quentsche sollte vorzugsweise eine Schockkühlung des Synthesegases durchgeführt werden, um einer möglichen Dioxinbildung entgegen zu wirken.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten nachwachsenden Stoffen neben den bereits genannten Holzen genutzt werden. So können Produkte und Nebenprodukte der Land- und Forstwirtschaft, wie Stroh, Reisig, Schlagabraum, Fäkalien, Fruchthüllen und Rinden eingesetzt werden. Auch Abfälle aus der holzverarbeitenden Industrie und anderen Industriezweigen, wie Verschnitte, Rückstände aus biologischen Prozessen (Hefen, Ablaugen (Lignosulfonsäure)), Klärschlamm und Grünabfälle, Altpapier und Kartonagen können verwertet werden.

Die zu vergasenden zellulosehaltigen Stoffe müssen zunächst klassiert und mechanisch zerkleinert werden, um einmal für das Verfahren und bestimmte Anlagenkomponenten gefährliche Inhaltsstoffe zu entfernen und eine relativ gleichmäßige Größenverteilung zu sichern.

Dabei erfolgt die Zerkleinerung günstigerweise in mehreren Stufen, wobei eine erste Grobzerkleinerung, die mit einem Brecher mit langsam laufenden

nerkammer eine Reduktion und es wird ein Synthesegas, das auch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthält, gebildet. Dieses Synthesegas wird aus der Brennerkammer abgezogen und in einer sich anschließenden Gaswäsche gekühlt und gereinigt. Dabei sollte zumindestens eine Komponente der Gaswäsche eine Quentsche sein, mit der das im Synthesegas enthaltene Restwasser kondensiert, Salze, wie z.B.  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$  gelöst und die festen Restpartikel abgeschieden werden. Mit der Quentsche sollte vorzugsweise eine Schockkühlung des Synthesegases durchgeführt werden, um einer möglichen Dioxinbildung entgegen zu wirken.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten nachwachsenden Stoffen neben den bereits genannten Holzen genutzt werden. So können Produkte und Nebenprodukte der Land- und Forstwirtschaft, wie Stroh, Reisig, Schlagabraum, Fäkalien, Fruchthüllen und Rinden eingesetzt werden. Auch Abfälle aus der holzverarbeitenden Industrie und anderen Industriezweigen, wie Verschnitte, Rückstände aus biologischen Prozessen (Hefen, Ablaugen (Lignosulfonsäure)), Klärschlamm und Grünabfälle, Altpapier und Kartonagen können verwertet werden.

Die zu vergasenden zellulosehaltigen Stoffe müssen zunächst klassiert und mechanisch zerkleinert werden, um einmal für das Verfahren und bestimmte Anlagenkomponenten gefährliche Inhaltsstoffe zu entfernen und eine relativ gleichmäßige Größenverteilung zu sichern.

Dabei erfolgt die Zerkleinerung günstigerweise in mehreren Stufen, wobei eine erste Grobzerkleinerung, die mit einem Brecher mit langsam laufenden

gelagert werden.

Bei der Feinzerkleinerung sollte eine Korngröße zwischen 10 und 50 mm, bevorzugt 30 mm eingehalten werden, wobei die Rieselfähigkeit des bzw. der verschiedenen zellulosehaltigen Stoffe und deren Tränkfähigkeit, d.h. das Aufnahmevermögen für die Salzlösung, berücksichtigt werden sollen. In den getränkten zellulosehaltigen Stoffen beginnen bereits bei Raumtemperaturen erste chemische Umwandlungen und Aufschlüsse.

Das so vorbehandelte und zerkleinerte Vergasungsgut, das auch ein Gemisch verschiedener zellulosehaltiger Stoffe sein kann, wird dann in eine beheizte Fördereinrichtung gegeben, in der mit Hilfe einer Förderschnecke der Transport in Richtung auf eine nachfolgende Verbrennung erfolgt. Die Förderschnecke sichert außerdem, daß eine vollständige Füllung über den gesamten freien Querschnitt in der Fördereinrichtung und so ein guter Wärmeübergang erreicht wird. Die Erwärmung der Fördereinrichtung erfolgt im Gegenstrom zur Förderrichtung. Bei Temperaturen bis ca. 130, die bereits kurz nach dem Eintritt in die Fördereinrichtung erreicht werden können, tritt eine Verseifung von Harzsäuren, die bei herkömmlichen thermischen Prozessen einen Problemstoff darstellen, in Resinate, eine Quellung durch Solvation der Hydroxylgruppen, insbesondere in den Intermicellarräumen auf. Kürzerkettige Polysacharide (Hemicellulosen) lösen sich in alkalischen Medien und kondensieren teilweise in der durch den höheren Polymerisationsgrad gekennzeichneten Zellulose (Abspaltung von Acetylgruppen und zum Teil Uronsäuregruppen aus Laubholzxylenen bzw. Nagelholzglucomannanen, die an Polysacharide der Glucose-

ketten angelagert werden können). Außerdem tritt eine Delignifizierung der Zellverbände, die Bildung von Alkalilignin mit erhöhter Löslichkeit auf. Polysaccharide werden alkalisch abgebaut, wobei hier die bekannte Peelingreaktion, die z.B. im Lexikon der Holztechnik, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1988 beschrieben ist, abläuft. Bei dieser Reaktion erfolgt der Abbau vom reduzierenden Ende der Polysaccharide. Es erfolgt eine Endolisierung der Carbonylgruppe; Isomerisierung des endständigen Zuckermoleküls; eine Abspaltung der gebildeten Saccharinsäure und der Bildung einer neuen Carbonylendgruppe, die dann analog weiter abgebaut wird. Die Reaktion kann gestoppt werden, wenn die Isomerisierung in Richtung Methasaccharinsäure abläuft und dann keine Abtrennung des endständigen Monomers mehr erfolgt.

Im Zuge des Aufschlusses werden u.a. Salze der Saccharinsäure und Salze der Milchsäure (Laktone) und Salze der Ameisensäure (Formiade) gebildet.

Mit Inhibitoren, wie z.B. Kochsalz, können die letztgenannten Reaktionen stark zurück gedrängt werden.

Auch Kontaminationen, wie z.B. Holzschutzmittel können derartige Reaktionen beeinflussen, wobei insbesondere durch Reduktion der endständigen Aldehydgruppe zur Alkoholgruppe oder Oxidation dieser Gruppe zur Carboxylgruppe zu beachten ist.

Da aber die hierfür zur Verfügung stehende Zeit während der Förderung relativ kurz ist, laufen diese Reaktionen nur unvollständig ab.

Bei der Phenolatbildung und/oder Lösung von Penta-

chlorphenol/-PCP-Na im alkalischen Medium, muß deren PH-Wert abhängige Löslichkeit berücksichtigt werden. So lösen sich bei einem PH-Wert 5 nur 79 mg/l in Wasser und bei einem PH-Wert 8 aber 4 g/l in Wasser, so daß die Konzentration von PCP über den ganzen Stoffvergleichmäßig werden kann und außerdem das Brandverhalten des PCP hinsichtlich der Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen bzw. -furanen verbessert werden kann. Bei Untersuchungen des Brandverhaltens unter Laborbedingungen konnte festgestellt werden, daß bei Temperaturen von ca. 300° C lediglich 2,1 % polychlorierte Dibenzodioxyne und im Falle von PCP-Na (Phenolat) nur 0,03 % PCDD gebildet worden sind. Dies ist auf die bei der pyrolytischen Dimerisation von PCP der herrschenden Reaktionsmechanismen hinsichtlich der Dioxinvorstufen (Dekachloridphenylenoxid) und die damit verbundene Abspaltung von HCl, die zur Bildung von Hexachlorbenzol, die wiederum PCP und in einer Parallelreaktion unter Abspaltung von HCl Octachloridbenzo-p-dioxin liefert, zurückzuführen. Auf Grund der hohen Affinität von Chloridanionen zu Alkalkationen erfolgt die Bindung als Aali-Chlorid, so daß die beschriebene Reaktion unterbrochen wird. Daraus folgt, daß durch die Vorbehandlung die PCDD-PCDF Bildung verringert wird. Zu beachten sind dabei, die von Sandermann in Umweltbundesamt-Umweltchemikalie-Pentachlorphenol, Erich Schmidt Verlag, Berlin, Bericht 3/87 beschriebenen Reaktionsmechanismen.

Bei der weiteren Erwärmung oberhalb des Siedepunktes, der bei Verwendung einer Kaliumcarbonatlösung bei ca. 132° C liegt, wird durch die Aufnahme der Verdampfungswärme die Temperatur in einem bestimmten Bereich länger konstant gehalten, und die Aufschlußvorgänge erfolgen insbesondere durch die hohe Salzkonzentra-

tion auf diesem relativ niedrigen Temperaturniveau. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung verdampft dann das Wasser vollständig und durch den Wassermangel kommt es dazu, daß der bereits beschriebene alkali-  
5 sche Abbau beendet wird. Durch beginnende pyrolytische Zersetzungsprozesse werden dann niedrigere Monocarbonsäuren gebildet, die teilweise zu entsprechenden Salzen reagieren.

10 Werden Temperaturen oberhalb 200° C erreicht, wird vorhandenes Kaliumhydrogencarbonat unter Kohlendioxidabspaltung in Kaliumcarbonat umgewandelt und in diesem Temperaturbereich werden auch PVC-Verunreinigungen unter Abspaltung von HCl pyrolytisch zersetzt  
15 und reagieren mit relativ hohen Umsatzraten zu Kaliumsalz (KCL).

Werden dann Temperaturen oberhalb 260° C erreicht, treten bereits Verkokungen auf, da die Verkokungstemperatur durch die vorher abgelaufenen Aufschlußprozesse herabgesetzt worden ist. Die Verkokung ist bei  
20 Temperaturen von etwa 280° C abgeschlossen. Sie erfolgt sehr schnell, da insbesondere durch das Ausfüllen der Fibrillenzwischenräume in der Zellulose die Wärmeleitfähigkeit des Mediums stark erhöht und der  
25 durch die Erwärmung in der Fördereinrichtung gebildete Wasserdampf und das Kohlendioxid die Wärmeleitung verbessern.

30 Bei der Verkokung tritt gleichzeitig ein Aufschäumen des festen Stoffes zu einem klebrigen Schaum auf, der jedoch sofort nach Beendigung dieser Reaktion steif wird. Die Entstehung dieses schaumartigen Stoffes wird durch die rasche Gasentwicklung, den hohen Wärmeübergang, den Verschuß der Fibrillenzwischenräume,  
35

durch teilweise depolymerisierte Polysacharide, Salze und anderes hervorgerufen. Der entstandene Schaum kann dann bevorzugt in der Fördereinrichtung, mit der Schnecke fein zermahlen werden, so daß ein feiner Staub erhalten wird. Die hierfür erforderliche Kraft ist sehr klein, da der Schaum eine relativ geringe Festigkeit aufweist.

Der gebildete schaumartige Stoff enthält neben reinem Kohlenstoff auch metallorganische Verbindungen, wie z.B. Karbide oder Acetylde. Er ist im Wasser gut löslich und kann auf Grund seines hohen Kohlenstoffanteils mittels bekannter Syntheseverfahren gegebenenfalls unter weiterer Energiezufuhr in andere zum Teil flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen umgewandelt werden, die wiederum zur Synthese anderer Verbindungen benutzt werden können. So kann Wärme (z.B. Dampf) oder auch mit einer Verbrennungskraftmaschine mit angeschlossenem Generator Elektroenergie erzeugt werden. Neben Energie kann bei der Synthese reiner Wasserstoff oder zumindest eine Wasserstoff enthaltende Verbindung zugegeben werden.

Die gebildeten Gase enthalten einen hohen Anteil an Kohlendioxid, aus der Ethansäure-Kaliumacetatreaktion sowie gasförmiges Methanol aus der Ligninzersetzung (aus Methoxylgruppen). Im Gegensatz dazu sind die gebildeten Gase nach der Verkokung im wesentlichen frei von höheren Kohlenwasserstoffen, wie die unerwünschten Teere.

Am Ende der Fördereinrichtung liegen die Temperaturen bei etwa 300° C und müssen nicht unbedingt in einen höheren Temperaturbereich gebracht werden, der mit einem wesentlichen höheren Aufwand verbunden wäre, da

die Wärmekapazität von Kohlenstoff bei steigender Temperatur ebenfalls ansteigt und die bevorzugt zur Beheizung der Fördereinrichtung einzusetzende Abwärme dann zusätzlich aufgeheizt werden müßte.

5

Die durch die Temperaturbehandlung in der Fördereinrichtung gebildeten Gase, die mit Wasserdampf und Kohlendioxid angereichert sind, werden im Nachgang dazu einer nahezu vollständigen Verbrennung zugeführt, wobei eine intensive Vermischung mit zuzuführender vorgewärmter Luft günstig ist. Dabei kann vorteilhaft die Vorwärmung der Vergasungsluft unter gleichzeitiger Kühlung des bei der Vergasung erhaltenen Rohgases im Gegenstromverfahren (Regenerativ) durch Wärmeübertragung erfolgen. Durch die Verbrennung der brennbaren Gaskomponenten und teilweise dem feinvermahlenden Stoffstaub in einem Brenner, wird die notwendige Energie für die folgenden Reduktionsprozesse (Wassergas- und Boudouardprozesse) zur Verfügung gestellt. Durch das unverbrannte durch den Flammenstrahl des Brenners mobilisierte Kohlenstoffpulver, das eine maximale Reaktionsoberfläche, wegen der kleinen Korngrößen aufweist, werden die Verbrennungsgase reduziert und im Rohgas kann ein brennbarer Anteil, bestehend aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und brennbaren Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Durch die Kühlung der Brennerkammer, in der die Reduktionsprozesse ablaufen, kann Einfluß auf die hierfür günstigsten Temperaturen genommen werden, um z.B. das Boudoirgleichgewicht in der gewünschten Richtung zu beeinflussen.

10

15

20

25

30

35

Die bereits erwähnte relativ hohe Reaktionsoberfläche des Kohlenstoffes führt dazu, daß die endothermen Reduktionen bei Temperaturen bis zu etwa 600° C ab-

laufen und es kann eine sehr gute Wärmeausnutzung erreicht werden.

5 Außerdem können die vorher gebildeten Salze (Formia-  
de, Acetate u.a.) und Seifen (Resinate u.a.) in nie-  
dere Kohlenwasserstoffe und anorganische Bestandteile  
umgewandelt werden. Durch die Verschiebung der  
Gleichgewichtsreaktionen (Wassergas-, Boudoirreaktion)  
10 durch die zusätzliche Bereitstellung von Kohlendi-  
oxid, das in der Fördereinrichtung gebildet worden  
ist, kann der Energiegehalt des erzeugten Synthesega-  
ses auf oberhalb  $5000 \text{ kJ/Nm}^3$  (Normkubikmeter) gesteigert werden.

15 Das so erhaltene Rohgas ist nahezu teerfrei. Der bei  
den meisten bekannten Pyrolyseverfahren erforderliche  
Aufwand für die Separation von Teeranteilen, kann mit  
der Erfindung entfallen. Das nach einer Wäsche von  
festen Partikeln und unbrennbaren Bestandteilen wei-  
20 testgehend befreite Synthesegas kann dann in einer  
Verbrennungskraftmaschine, beispielsweise einem Otto-  
oder Dieselmotor ohne weiteres benutzt werden und in  
Verbindung mit einem Generator Elektroenergie erzeugt  
werden.

25 Durch unterschiedliche Zusammensetzungen der zuge-  
führten zellulosehaltigen Stoffe treten Schwankungen  
bei der Wärmekapazität und des Massenstromes auf, die  
bei der Kühlung des Synthesegases auf Verwendungstem-  
30 peratur zu berücksichtigen sind.

Das auch noch im Rohgas enthaltene Kalimcarbonat  
(Zwischenstufen  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ) dient einmal als Sorptions-  
mittel und führt zum anderen zur Reduzierung des Koh-  
35 lendioxidanteiles im erhaltenen Rohgas und demzufolge

kann der Heizwert des Gases entsprechend erhöht werden. Aufgrund des Sorptionsverhaltens des Kaliumcarbonates im Gasraum bilden sich Agglomerate, die wesentlich besser ausgewaschen werden können als feine Partikel.

Die zur Gasreinigung und Kühlung des heißen Rohgases, bevorzugt zu verwendende Quentsche führt zur Kondensation des Restwasseranteils, zur Lösung von Salzen ( $K_2CO_3/KHCO_3$ ) und die festen Partikel können vom Wandfilm in der Quentsche aufgenommen und zumindest teilweise gelöst werden. Das verunreinigte Wasser aus der Quentsche kann im Nachgang an eine Abscheidung der unlöslichen Bestandteile, beispielsweise durch eine Dekantierung oder mittels eines Zyklones als Tränkflüssigkeit wieder verwendet werden. Da im Quentschwasser ein nahezu die gesamte eingebrachte Menge an Kaliumcarbonat bzw. Kaliumhydrogencarbonat enthalten ist, ist bei einem kontinuierlichen Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens nur eine geringe zusätzliche Zugabe dieser Alkalisalze beim Tränken der zerkleinerten zellulosehaltigen Stoffe erforderlich.

Die verbliebenen Kohlenstoffpartikel kommen in der Waschflüssigkeit überwiegend in kolloider Form vor und können im Anschluß an die bereits beschriebene Abscheidung der unlöslichen Mineralien weiter verwendet oder in den Prozeß rückgeführt werden.

Das vorgereinigte Rohgas kann dann durch Fliehkraftreinigung in einem Venturiwäscher, in dem auch das vorgereinigte Quentschwasser verwendet werden kann und gegebenenfalls einem diesen nachgeschalteten Schlauchfilter weiter gereinigt werden. Auf diese Art

und Weise kann der Partikelgehalt des gereinigten Synthesegases unter  $2 \text{ mg/nm}^3$  gehalten werden.

5 Nachfolgend soll die Erfindung an Ausführungsbeispielen beschrieben werden.

Dabei zeigen:

10 Figur 1 den schematischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens in verschiedenen Stufen für die Vergasung von Rest- und Abfallholz und

15 Figur 2 den schematischen Aufbau einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit dem die im erzeugten Synthesegas enthaltene chemische Energie mit einem Generator in Elektroenergie umgewandelt werden kann.

20 In der Figur 1 ist der schematische Ablauf für die Verwertung von Rest- und Abfallholz beispielhaft als Blockschaltbild dargestellt. Bei diesem Beispiel wird das erhaltene Synthesegas in einem Gasmotor genutzt, der einen Generator zur Elektroenergiegewinnung antreibt.

25

Der Aufbau einer entsprechenden Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 2 verdeutlicht.

30 Nach dem angedeuteten Antransport wird das zu nutzende Abfall- oder Restholz in zwei Stufen 1 und 2 zerkleinert, wobei eine bevorzugte Kantenlänge von ca. 30 mm erreicht werden soll. Bei der Feinzerkleinerung

35 2 wird gleichzeitig eine kaltgesättigte Kaliumcarbo-

nat-, Kaliumhydrogencarbonatlösung oder eine Mischung daraus mittels Düsen 3 aufgesprüht und das Holz oder ggf. andere zellulosehaltige Stoffe getränkt.

5 So vorbehandelt kann eine gefahrlose Zwischenlagerung in einem Brennstoffsilos 4, der als Puffer für die nachfolgende thermische Behandlung dient, erfolgen. Aus dem Brennstoffsilos 4 wird das feuchte vorbehandelte Gut in einen mit einem Motor 5 angetriebenen  
10 Schneckenförderer 6 gegeben. Dabei soll gesichert werden, daß der freie Querschnitt im Schneckenförderer 6 gefüllt ist. Der Schneckenförderer 6 ist von außen beheizt. Dabei wird zur Beheizung das Abgas eines Gasmotors 10 genutzt, das über die Leitung 12  
15 entgegen der Förderrichtung des Schneckenförderers 6 geleitet wird, so daß eine Erwärmung nach dem Gegenstromprinzip erfolgt und die höchsten Temperaturen oberhalb 260 °C am Ende des Schneckenförderers 6 erreicht werden.

20 Im Schneckenförderer 6 laufen die bereits im allgemeinen Teil der Beschreibung genannten Prozesse und Umwandlungen ab, wobei die entsprechenden lokalen Temperaturen in der Figur 2 gezeigt sind. Der  
25 Schneckenförderer 6 muß aber eine ausreichende Länge haben, um ausreichende Verweilzeiten zu sichern.

Im bzw. am Schneckenförderer 6 sind keine anfälligen Schleusen oder Verschlüsse für die Sicherung der Gasdichtheit erforderlich, da die Druck- und Strömungsverhältnisse der sich bildenden Gase sichern, daß  
30 kein Gasaustritt aus der Zuführung am Schneckenförderer 6 in den Brennstoffsilos 4 erfolgen kann. Dafür sorgt einmal die relativ langsame Gasbildung im Niedertemperaturbereich des Schneckenförderers 6, die  
35

eine Barrierewirkung hat und die Ejektorwirkung des Brenners 7.

Das am Ende des Schneckenförderers 6 gebildete feste Gut besteht zum größten Teil aus einem steifen schaumigen Kohlenstoff enthaltenden Stoff, der mit der Schnecke fein zermahlen wird. Der feinermahlene Kohlenstoff wird gemeinsam mit den gebildeten Gasen durch den Brenner 7 geführt, in dessen Flamme die brennbaren Gase und ein Teil des sehr reaktiven Stoffstaubes verbrannt werden. Die Verbrennungstemperatur reicht aus, um mit dem durch die Flamme stark mobilisierten unverbrannten Kohlenstoff als Reduktionsmittel zu nutzen und in der Brennerkammer 8 die bekannten Wassergas- und Boudouardprozesse ablaufen zu lassen, da selbstverständlich auch Wasserdampf und Kohlendioxid bei der Verbrennung gebildet werden.

Die Brennerkammer 8 wird von außen mit aus der Umgebung zugeführter Luft ebenfalls im Gegenstrom gekühlt, dabei erwärmt und als vorgewärmte Verbrennungsluft über die Leitung 13 dem Brenner 7 zugeführt.

Die Luftkühlung der Brennerkammer 8 sollte bevorzugt geregelt werden, um optimale Temperaturverhältnisse für die Synthesegasbildung zu sichern.

Das abgezogene Rohgas, das neben den brennbaren Komponenten auch Kohlendioxid und andere feste Verunreinigungen aufweist, wird einer Gaswäsche 9 zugeführt. Dabei erfolgt in einer Quentsche eine Schockkühlung und eine erste Grobreinigung des Rohgases, aus dem in weiteren Reinigungsschritten, beispielsweise mittels eines Venturiwäschers und Filtern der größte Anteil

an festen Vereunreinigungen entfernt wird und das so gereinigte und weitestgehend kohlendioxidbefreite Gas dem Gasmotor 10 zugeführt werden kann.

5 Das in der Gaswäsche 9 anfallende Wasser kann nach einer Abtrennung der festen Bestandteile über die Leitung 14 durch die Sprüheinrichtung 3 wieder zum Tränken des zerkleinerten Holzes benutzt werden, da es einen hohen Gehalt an benötigtem Kaliumcarbonat  
10 und Kaliumhydrogencarbonat hat.

Die abgeschiedene Asche ist mit ca. 25 % Schwermetall, das jedoch überwiegend chemisch gebunden ist, belastet. Dieser hohe Anteil bietet die Möglichkeit,  
15 eine Rückgewinnung mit bekannten Verfahren durchzuführen.

Der Ascheanfall liegt bei ca. 10 g je erzeugter kWh Elektroenergie, so daß die geringen Mengen ggf. auch  
20 auf Sonderdeponien entsorgt werden könnten. Durch eine Sulfidierung ( $H_2S$ ) kann das Eluatverhalten zusätzlich verbessert werden.

Da die Zusammensetzung des Synthesegases und demzufolge auch der Heizwert schwanken kann, ist es sinnvoll, die in den Gasmotor 10 zugeführte Verbrennungsluftmenge zu regeln, um ein optimales Gas-/Verbrennungsluftverhältnis einzuhalten.  
25

30 Für überschüssiges Synthesegas, das im Gasmotor 10, beispielsweise bei Havarien oder Betriebsstörungen, nicht genutzt werden kann, besteht die Möglichkeit der Abführung über Leitung 16 zum Abfackeln mit einer Sicherheitsfackel 18.

35

Im Anschluß an die Gaswäsche 9 ist ein Verdichter 17 für den Transport des Synthesegases zum Gasmotor 10 angeordnet.

5 Die mit dem Generator 11 erzeugte Elektroenergie kann dann in vorhandene Netze eingespeist werden oder als Insellösung, mit den bekannten Vorteilen der Kraft-/Wärmekopplung benutzt werden.

10 Ein Anlage, wie sie in der Figur 2 dargestellt ist, kann in relativ kleiner Ausführung auch für kleine Kapazitäten ausgebildet werden, so daß ein kleiner Einzugsbereich mit entsprechend kleineren Transportwegen ausreicht.

15 Da ein großer Anteil an Abwärme ausgenutzt wird, ist ein wirtschaftlicher Betrieb bereits allein mit der erzeugten Elektroenergie erreichbar.

20

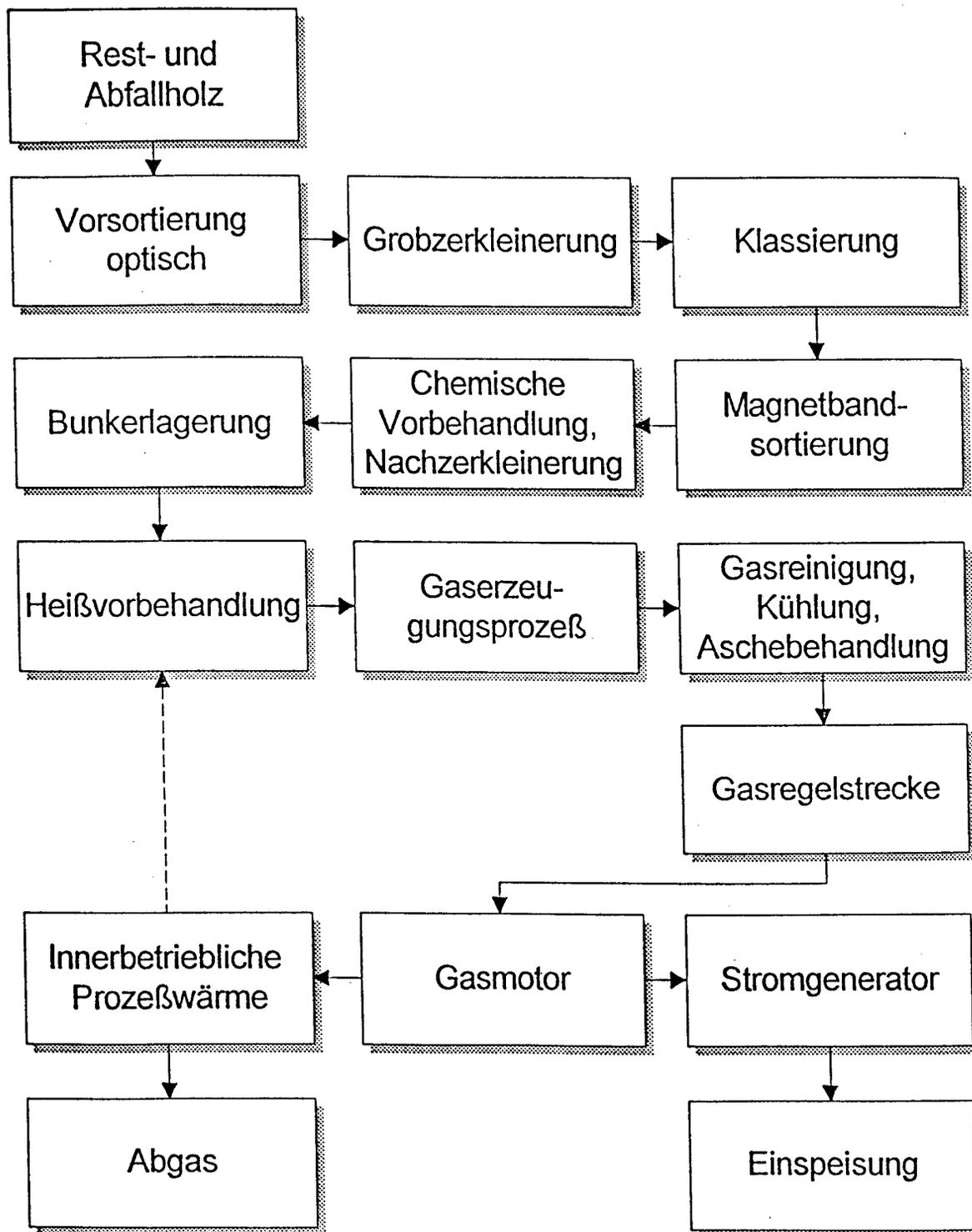
25

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Synthesgas oder flüssigen Kohlenwasserstoffen aus nachwachsenden, zellulosehaltigen Roh- oder Abfallstoffen, bei dem die zellulosehaltigen Stoffe zerkleinert und mit einer anorganischen Alkalisalzlösung getränkt, in eine beheizte Fördereinrichtung (6)
- 10 gebracht werden, bei der Förderung auf eine Temperatur bis mindestens 250° C erwärmt und ein sich bei der Erwärmung gebildeter schaumartiger, Kohlenstoff enthaltender Stoff erhalten wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zellulosehaltigen Stoffe mit einer Kaliumcarbonat- und/oder Kaliumhydrogencarbonat-Lösung getränkt werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung mit einem Salzgehalt von mindestens 25 % verwendet wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kalt gesättigte Lösung den zellulosehaltigen Stoffen im Verhältnis 300 bis 500 ml/kg zugegeben wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die getränkten zellulosehaltigen Stoffe in einem Schneckenförderer (6) gefördert, zerkleinert und im Gegenstrom mit
- 35 von außen zugeführter Wärme erwärmt werden.

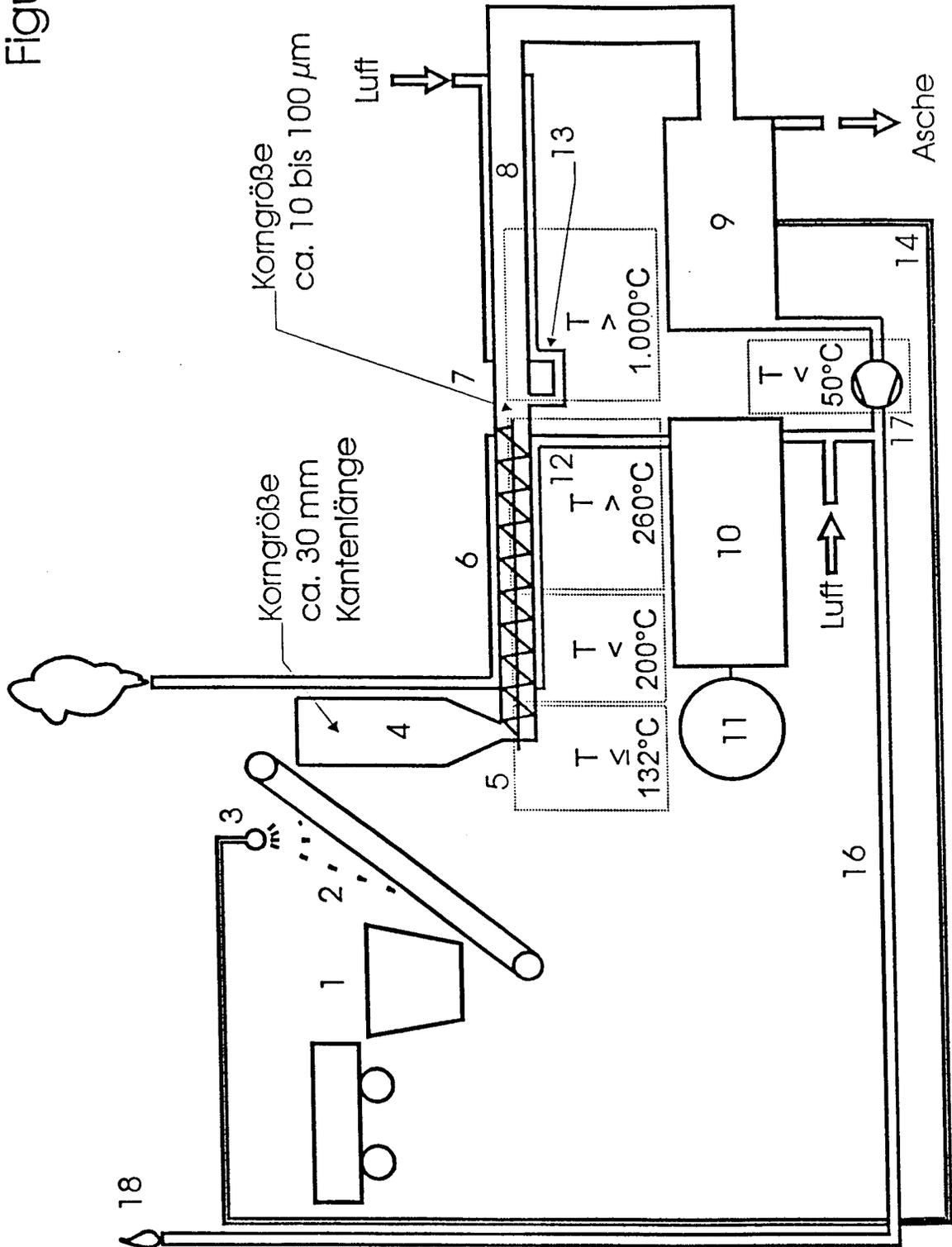
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der gebildete schaumartige Stoff auf Korngrößen zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$  zerkleinert wird.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der schaumartige Stoff, in fein zermahlener Form, gemeinsam mit den gebildeten Gasen und erwärmter Luft verbrannt wird und durch Reduktion ein Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff reiches Synthesegas erhalten, das in einer Gaswäsche (9) gekühlt und gereinigt wird.
- 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur nach der Verbrennung des zerkleinerten Stoffes durch entlang der Mantelfläche einer Brennkammer (8) geführte Luft unter Berücksichtigung der im Nachgang zur Verbrennung ablaufenden Wassergas- und Boudouardprozesse eingestellt und die so vorgewärmte Luft zur Verbrennung benutzt wird.
- 15
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das gekühlte und gereinigte Synthesegas einer Verbrennungskraftmaschine (10) zugeführt und die Abwärme der Verbrennungskraftmaschine (10) zur Erwärmung der zellulosehaltigen Stoffe benutzt wird.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Verbrennungskraftmaschine (10) ein Generator (11) zur Erzeugung elektrischer Energie angetrieben wird.
- 25
- 30
- 35

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zellulosehaltigen Stoffe in mindestens zwei Stufen (1, 2) auf eine Korngröße zwischen 10 und 50 mm zerkleinert werden.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß metallische oder andere anorganische abrasive Inhaltsstoffe bei oder im Anschluß an die Zerkleinerung entfernt werden.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit nach Separation fester Inhaltsstoffe zur Tränkung der zerkleinerten zellulosehaltigen Stoffe als anorganische Alkalisalzlösung benutzt wird.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Synthesegas einer Quentsche zugeführt wird.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der schaumartige Kohlenstoff enthaltende Stoff unter Zugabe von Energie und Wasserstoff oder einer Wasserstoff enthaltenden Verbindung verflüssigt oder zur Synthese anderer Verbindungen verwendet wird.



Figur 1

Figur 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/03314

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C10B53/00 C10J3/66		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C10J C10B		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WILLIAMS P T ET AL: "THE ROLE OF METAL SALTS IN THE PYROLYSIS OF BIOMASS" RENEWABLE ENERGY, vol. 4, no. 1, 1 February 1994, pages 1-13, XP000421431 see page 10-11 ---	1, 2
A	US 3 765 851 A (WHITE) 16 October 1973 see column 6, line 30 - column 8, line 63 ---	1, 2
A	FR 801 469 A (RINMAN) 5 August 1936 ---	
A	EP 0 704 518 A (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) 3 April 1996 see page 5; claim 1 ---	1, 6
A	DE 32 39 428 A (EISENMANN KG MASCHINENBAU) 3 May 1984 ---	
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25 March 1999</div>	Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">06/04/1999</div>	
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  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Wendling, J-P</div>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 98/03314

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	DE 196 18 213 A (HUGO PETERSEN) 13 November 1997 see column 3, line 35 - column 4, line 23 -----	1,10
A	US 5 019 135 A (SEALOCK) 28 May 1991 -----	
A	WO 81 00112 A (KIENER) 22 January 1981 see page 19-21; claims 1-12 -----	1,7-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/03314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3765851 A	16-10-1973	NONE	
FR 801469 A	05-08-1936	NONE	
EP 704518 A	03-04-1996	DE 4435144 A	04-04-1996
DE 3239428 A	03-05-1984	DE 3220126 A	01-12-1983
DE 19618213 A	13-11-1997	NONE	
US 5019135 A	28-05-1991	US 5630854 A	20-05-1997
WO 8100112 A	22-01-1981	DE 2927240 A	08-01-1981
		AU 6121480 A	03-02-1981
		EP 0031351 A	08-07-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03314

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C10B53/00 C10J3/66

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10J C10B

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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WILLIAMS P T ET AL: "THE ROLE OF METAL SALTS IN THE PYROLYSIS OF BIOMASS" RENEWABLE ENERGY, Bd. 4, Nr. 1, 1. Februar 1994, Seiten 1-13, XP000421431 siehe Seite 10-11 ---	1,2
A	US 3 765 851 A (WHITE) 16. Oktober 1973 siehe Spalte 6, Zeile 30 - Spalte 8, Zeile 63 ---	1,2
A	FR 801 469 A (RINMAN) 5. August 1936 ---	
A	EP 0 704 518 A (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) 3. April 1996 siehe Seite 5; Anspruch 1 ---	1,6
	-/--	



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>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">25. März 1999</p>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">06/04/1999</p>
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  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Wendling, J-P</p>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03314

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 32 39 428 A (EISENMANN KG MASCHINENBAU) 3. Mai 1984 ---	
A,P	DE 196 18 213 A (HUGO PETERSEN) 13. November 1997 siehe Spalte 3, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 23 ---	1,10
A	US 5 019 135 A (SEALOCK) 28. Mai 1991 ---	
A	WO 81 00112 A (KIENER) 22. Januar 1981 siehe Seite 19-21; Ansprüche 1-12 -----	1,7-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3765851 A	16-10-1973	KEINE	
FR 801469 A	05-08-1936	KEINE	
EP 704518 A	03-04-1996	DE 4435144 A	04-04-1996
DE 3239428 A	03-05-1984	DE 3220126 A	01-12-1983
DE 19618213 A	13-11-1997	KEINE	
US 5019135 A	28-05-1991	US 5630854 A	20-05-1997
WO 8100112 A	22-01-1981	DE 2927240 A	08-01-1981
		AU 6121480 A	03-02-1981
		EP 0031351 A	08-07-1981