

(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  
30. Januar 2014 (30.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/015861 A1**

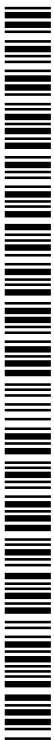
- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C10G 1/00* (2006.01) *C10G 1/06* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE2013/100274
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
23. Juli 2013 (23.07.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2012 106 811.9 26. Juli 2012 (26.07.2012) DE
- (71) **Anmelder:** STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).
- (72) **Erfinder:** RINALDI, Roberto; Hans-Böckler-Platz 3, 45468 Mülheim an der Ruhr (DE). BRAUN, Nadine; Eibenweg 18, 47269 Duisburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2014/015861 A1

(54) **Title:** METHOD FOR DIRECT COAL LIQUEFACTION

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR DIREKTEN KOHLEVERFLÜSSIGUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a hydrocarbon-containing liquid from a macromolecular fossil raw material, in which a macromolecular fossil raw material is reacted with an ether in the presence of a peroxide compound and a metal salt and after the reaction the reaction mixture obtained is optionally washed using a washing solution. The invention further relates to the reaction mixture obtained in this way and to the use thereof in the petrochemical industry.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aus einem makromolekularen fossilen Rohstoff, bei dem man einen makromolekularen fossilen Rohstoff mit einem Ether in Gegenwart einer Peroxid-Verbindung und eines Metallsalzes umsetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch nach der Umsetzung optional mit einer Waschlösung gewaschen wird, sowie das so erhaltene Reaktionsgemisch und dessen Verwendung in der petrochemischen Industrie.

## Verfahren zur direkten Kohleverflüssigung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Kohleverflüssigung sowie das nach diesem Verfahren erhältliche in der Regel flüssige bis viskose  
5 Reaktionsgemisch.

Die organische Kohlesubstanz besteht zum größeren Teil aus unlöslichen dreidimensionalen, teilweise vernetzten makromolekularen Aggregaten aus aromatischen und aliphatischen Struktureinheiten, die abhängig von der Kohlenart  
10 einen spezifischen Gehalt an Heteroatomen (O, N, S) enthalten. Zur Verflüssigung bedarf es daher eines umfassenden chemischen Abbaus durch Bindungsspaltung zu kleineren Struktureinheiten. Die Erzeugung flüssiger Produkte (Benzin bis Schweröl) aus Kohle sind im Wesentlichen zwei Verfahrenswege möglich: Die direkte Hydrierung der Kohle und die Kohlevergasung mit anschließender  
15 (indirekter) Hydrierung des Synthesegases.

Bei der 1913 von Friedrich Bergius entwickelten Kohlehydrierung wird die Kohle mit Wasserstoff zu einem Kohleöl umgesetzt, das anschließend ähnlich Erdöl in Raffinerien zu Benzin weiterverarbeitet werden kann. Allerdings lassen sich nach  
20 dem Bergius-Verfahren nur Braunkohlen und geologisch junge Steinkohlen (sog. hochflüchtige Steinkohlen) direkt verflüssigen.

Das Fischer-Tropsch-Verfahren beschreibt die Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus den Gasen Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Hilfe von  
25 Metallkatalysatoren. Die hierbei synthetisierten Kohlenwasserstoffe bestehen hauptsächlich aus flüssigen Alkanen (Paraffinöle). Als Nebenprodukt erhält man Olefine, Alkohole und feste Paraffine (Wachse). Das Fischer-Tropsch-Verfahren ist auf alle Kohlearten sowie auch auf andere kohlenstoffartige Rohstoffe anwendbar.

30

Großtechnisch genutzt werden heute weiterentwickelte Verfahren der indirekten Hydrierung nach Fischer und Tropsch (CTL - Coal To Liquid) zur Gewinnung flüssiger Brenn- und Treibstoffe.

All diese Verfahren bedingen extreme Reaktionsbedingungen (Drücke von 100 bis 400 bar, Temperaturen von 250° bis 500°C) und einen notwendigen Chemikalieneinsatz (Katalysator). Die Verfahren sind daher teuer, extrem energieintensiv und deshalb auch sehr klimaschädlich.

Als biochemisches Verfahren wird in DE 199 45 975 A1 (Fakoussa RM, Lammerich RM) mit der "Behandlung von Braunkohlebestandteilen zum Zwecke der Veredlung" eine mikrobielle Kohleverflüssigung beschrieben. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifikation von Huminstoffen aus Braunkohle durch Veränderung der Löslichkeits- und Präzipitationseigenschaften infolge einer mikrobiellen oder enzymatischen Decarboxylierung. Die Mechanismen der Kohleverflüssigung mittels Enzyme sind aber noch nicht vollständig erforscht. Insgesamt ist die mikrobielle Kohleverflüssigung durch die Wirkungs- und Substratspezifität der beteiligten Enzyme kein einheitlicher Prozess und stark vom Kohletyp abhängig. In der auf den Arbeiten von Fakoussa und Lammerich aufbauenden Dissertationsschrift "Enzymatische Decarboxylierung von Benzenpolycarbonsäuren" von Jens Rudat (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2006, urn:nbn:de:hbz:5N-08738, S. 129, 169) wird festgestellt, dass eine großtechnische Umsetzung nur schwer erfüllbar ist und zudem wenig wirtschaftlich sein wird.

Erst in neuerer Zeit wurde über ein erstes Beispiel einer homogenen Kohlehydrierung berichtet. In Gegenwart von löslichen molekularen Boran und Iod-Katalysatoren wurden hoch-inkohlte Steinkohlen wie niedrig-flüchtige Ess- und Magerkohlen sowie Anthrazit als Suspension in Toluol bei 350°C unter 25 MPa Wasserstoffdruck (250 bar, Anfangsdruck bei Raumtemperatur) zwar zu festen, aber zu einem großen Anteil in Pyridin löslichen Produkten hydriert. Gegenüber den Ausgangskohlen weisen die Hydrierprodukte eine starke Zunahme der aliphatischen auf Kosten der aromatischen Struktur auf. Untersuchungen an Modellsubstanzen zeigen, dass Boran und Iod-Katalysatoren sowohl die Hydrierung von polycyclischen Aromaten als auch die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen mit Wasserstoff (Hydrogenolyse) bewirken. Infolge

der starken Erhöhung der aliphatischen Struktur lassen sich die Hydrierprodukte hoch-inkohlter Steinkohlen anschließend durch Hydrocracking im eingangs diskutierten Bergius-Prozess verflüssigen. Die Kombination von homogener Kohlehydrierung mittels Boran- und Iod-Katalysatoren und konventionellen  
5 Verfahren zur direkten Kohleverflüssigung nach Bergius ermöglicht somit ein zweistufiges Verfahren, mit dem erstmals auch hoch-inkohlte Steinkohlen verflüssigt werden können, die sich bislang im wesentlichen nur in Verbrennungs- oder Vergasungsprozessen nutzen.

10 In der WO2002/02719 wird ein Verfahren zur Hydrierung/Hydrogenolyse von Steinkohle mit Borankatalysatoren offenbart, in welchem die Steinkohle und der Katalysator in einem Lösungsmittel suspendiert oder dispergiert und anschließend unter Wasserstoffdruck hydriert werden.

15 In der DE 10 2006 041 870 A1 wird ein Verfahren beschrieben, in dem weitgehend unlösliche, hoch-inkohlte (niedrig-flüchtige) Steinkohlen als gepulverte Feststoffe in Gegenwart von molekularen (homogenen) Boran- und Iod-Katalysatoren mit Wasserstoff unter Druck zu Kohlehydrierprodukten umgesetzt werden. Die festen Hydrierprodukte können anschließend in konventionellen Verfahren der direkten  
20 Kohleverflüssigung nach Bergius zu flüssigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet sowie in Verkokungsprozessen zur Herstellung von Hochofenkoksen und Gewinnung hochwertiger Steinkohlenteere eingesetzt werden.

In der WO2011-021081-A1 und EP2340295 A1 werden Verfahren zur direkten  
25 Kohleverflüssigung beschrieben, die dort beschriebenen Verfahren sind allerdings sehr aufwendig.

Es besteht nach wie vor ein Bedarf an einem vereinfachten Verfahren zur Kohleverflüssigung, das weniger aufwendig als die bisherigen Verfahren  
30 eingesetzt werden kann.

Seitens der Erfinder wurde gefunden, dass ein kohlenwasserstoffhaltiges Reaktionsprodukt, zumeist eine Flüssigkeit aus einem makromolekularen fossilen

Rohstoff dadurch erhältlich ist, dass man einen makromolekularen fossilen Rohstoff mit einem Ether in Gegenwart einer Peroxid-Verbindung und eines Metallsalzes umsetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch nach der Umsetzung mit einer Waschlösung gewaschen wird.

5

Die Erfinder haben die Bildung der kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeit darauf zurückgeführt, dass eine Addition einer radikalischen Ether-Verbindung an das Kohlenstoffpolymer des makromolekularen fossilen Rohstoffes zu einem verflüssigten Produkt führt, das dann weiteren Upgrade-Verfahren unterzogen werden kann. Erstaunlicherweise kann der makromolekulare fossile Rohstoff auf diese Weise nahezu vollständig verflüssigt werden.

10

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung einer kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aus einem makromolekularen fossilen Rohstoff, bei dem man einen makromolekularen fossilen Rohstoff mit einem Ether in Gegenwart einer Peroxid-Verbindung und optional Zugabe eines Metallsalzes umsetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch nach der Umsetzung optional mit einer Waschlösung gewaschen wird. Der Waschschrift ist insbesondere dann erforderlich, wenn in dem Reaktionsgemisch noch Peroxide vorhanden sind, die eine Aufarbeitung erschweren. Hierzu können auch Verbindungen oder Materialien zur Entfernung von Peroxiden eingesetzt werden, die dann die Peroxide abreagieren lassen. Beispielhaft sind dafür Deperox, Mangandioxid, Kobalt-Verbindungen genannt.

15

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als makromolekularer fossiler Rohstoff Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Bitumen, Asphalt, Teer, Torf, Xylit Schweröle, Erdöl-Destillationsrückstände, Teersande oder Ölschiefer, besonders Braunkohle, Torf, Xylit, oder auch Biomasse oder Gemische der zuvor genannten Substanzen eingesetzt werden.

25

30

Als Ether kann erfindungsgemäß besonders ein geradkettiger, verzweigt-kettiger oder cyclischer Ether mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit einem oder zwei tertiären Wasserstoff-Atomen

in  $\alpha$ -Position zum Ethersauerstoff eingesetzt werden. Der Ether kann ein bis drei Sauerstoffatome, bevorzugt ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten. Beispiele sind Tetrahydrofuran und  $\alpha$ -Alkyl-Derivate davon, wie  $\alpha$ -Methyl-THF,  $\alpha$ -Methyl-Tetrahydropyran,  $\alpha$ -Methyl-Dioxan, beispielhaft als solche Ether, die jeweils in  
5 Gegenwart von Sauerstoff oder Peroxiden besonders stabile  $\alpha$ -Radikale bilden.

Als Peroxid-Verbindung kann erfindungsgemäß eine anorganische oder organische Sauerstoff- oder Peroxid-Verbindung oder ein Gemisch davon verwendet werden, die ein reaktives Sauerstoff-haltiges Spezies wie ein  
10 Superoxid-Radikal  $\cdot\text{O}_2^-$ , ein Hydroxyl-Radikal  $\cdot\text{OH}$ , ein Peroxid-Radikal  $\cdot\text{OOH}$ , ein Alkoxy-Radikal  $\text{RO}\cdot$ , ein Peroxyl-Alkyl-Radikal  $\text{ROO}\cdot$  bilden, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid oder andere Peroxyl-Verbindungen wie Alkyl- oder Dialkylperoxylverbindungen, Peroxy-Mono-oder Dicarbonsäuren, oder Sauerstoff in Gegenwart eines Metallsalzes wie Al(III), oder eines Übergangmetallkations  
15 eines Metalls der 3 bis 12 Gruppe des Periodensystems, vorzugsweise Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Cu, V oder Pt.

Als Metallsalz kann ein Aluminiumsalz wie Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid eingesetzt werden. Andere mögliche Metallsalze sind die Salze von  
20 Übergangsmetallkationen, insbesondere Ni, Co, Cu, Cr oder Fe wie oben genannt, die mit dem Radikal-Bildner wie Wasserstoffperoxid die reaktive Sauerstoff-Spezies wie oben definiert erzeugen. Als besonders einfaches Reaktionspaar haben die Erfinder die Kombination von  $\text{Al(III)}^+$  und Wasserstoffperoxid eingesetzt und gute Ergebnisse erzielt.

25

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der makromolekulare fossile Feststoff in dem Ether suspendiert. Dazu werden in der Regel 200 bis 3000 Gewichtsprozent Ether bezogen auf den makromolekularen fossilen Feststoff eingesetzt. Darüber hinaus werden in der Regel 10 bis 500 Gewichtsprozent  
30 Wasserstoffperoxid bezogen auf den makromolekularen fossilen Feststoff eingesetzt. Der Katalysator wird in der Regel 10 bis 200 Gewichtsprozent bezogen auf den makromolekularen fossilen Feststoff eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck bis zu einem Überdruck von 10 bar und einer Temperatur im Bereich von 20-120 °C, besonders von 40 bis 80 °C, durchgeführt werden.

- 5 Obgleich das erhaltene Reaktionsprodukt bereits in der petrochemischen oder chemischen Industrie als Rohstoff eingesetzt werden kann, kann man das erhaltene Reaktionsgemisch einer Wasserstofftransfer-Reaktion in Gegenwart einer und eines metallischen Katalysators, in der Regel in einem Temperaturbereich von 100° bis 300°C, besonders 120 bis 240°C, unterwerfen,  
10 um das Produkt noch vielseitiger einsetzbar zu machen.

Dazu kann das erhaltene Reaktionsgemisch in Gegenwart einer H-Donor/Geber-Verbindung wie einem niederen sekundären aliphatischen Alkohol, ausgewählt aus 2-Propanol, 2-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, Zuckeralkohole, Zucker,  
15 Cellulose, Hemicellulose, Lignin oder Gemischen davon, optional einer Carbonsäure wie einer aliphatischen Carbonsäure mit einem bis zwölf Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ameisensäure, und einem metallischen Katalysator einer H-Transfer Reaktion unterworfen werden, bei dem der Alkohol oder die Carbonsäure oxidiert wird und das erhaltene Reaktionsgemisch hydriert wird. Die  
20 Erfinder vermuten, dass in der Reaktion mit der H-Geber-Verbindung insbesondere Raney-Nickel und 2-Propanol, 2-Butanol oder Gemische davon vorteilhaft eingesetzt werden können.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Reaktionsprodukt ist in  
25 der petrochemischen und chemischen Industrie vielseitig verwendbar, und kann anschließend ähnlich Erdöl in Raffinerien zu Benzin weiterverarbeitet werden. Von besonderem Vorteil ist, dass das erhaltene Reaktionsprodukt aufgrund der Behandlung besonders schwefel- und stickstoffarm erhältlich ist, da die im fossilen Ausgangsmaterial vorhandenen Schwefel- und Stickstoffverbindungen unter den  
30 Reaktionsbedingungen oxidiert werden und so über das Waschwasser ausgewaschen werden können.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

**Beispiel 1**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (Fortuna Garsdorf-Bergbau; Kurzanalysen: 5 % Aschegehalt (wasserfrei, wf), 64,4 % von flüchtigen Bestandteilen (wasser- und aschefrei, waf)); ultimative Analyse (waf), 67,0 % Kohlenstoff, 5,2 % Wasserstoff, 0,8 % Stickstoff, 1,4 % Schwefel und 28,1 % Sauerstoff per Differenz), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 70 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 1,0 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,13 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,1 % und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 98,9 %. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 58,3 % Kohlenstoff, 9,7 % Wasserstoff, 0,2 % Stickstoff, 0,08 % Schwefel und 31,7 % Sauerstoff (Differenz).

25

**Beispiel 2**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie in Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 65 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

5

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 1,0 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,11 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,01% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 99,9 %.

10 Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 57,7 % Kohlenstoff, 7,4 % Wasserstoff, 0,3 % Stickstoff, 0,09 % Schwefel und 34,5 % Sauerstoff (Differenz).

### 15 **Beispiel 3**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie in Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 60 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

20

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

25

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,91 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,15 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,27% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 98,1 %.

30 Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 57,5 % Kohlenstoff,

8,4 % Wasserstoff, 0,3 % Stickstoff, 0,09 % Schwefel und 33,7 % Sauerstoff (Differenz).

#### **Beispiel 4**

5 Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie beim Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 55 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox  
10 Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

15

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,85 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,24 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,07% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 99,2  
20 %. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 59,3 % Kohlenstoff, 8,3 % Wasserstoff, 0,2 % Stickstoff, 0,05 % Schwefel und 32,3 % Sauerstoff (Differenz).

#### **Beispiel 5**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie in Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 50 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem  
30 Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton

aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,75 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,46 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 99,8 %. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 59,3 % Kohlenstoff, 8,4 % Wasserstoff, 0,1 % Stickstoff, 0,06 % Schwefel und 32,2 % Sauerstoff (Differenz).

### **Beispiel 6**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie beim Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 45 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,65 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,48 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 99,8 %. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 57,5 % Kohlenstoff, 8,4 % Wasserstoff, 0,1 % Stickstoff, 0,02 % Schwefel und 34,0 % Sauerstoff (Differenz).

**Beispiel 7**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie beim Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 40 °C gehalten.

- 5 Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton  
10 aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,47 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,31 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige  
15 Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,41% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 99,9%. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 57,7 % Kohlenstoff, 8,2 % Wasserstoff, 0,2 % Stickstoff, 0,02 % Schwefel und 33,9 % Sauerstoff  
20 (Differenz).

**Beispiel 8**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie in Beispiel 1 beschrieben), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran  
25 wurde für vier Stunden unter Rühren bei 25 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton  
30 aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,15 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,50 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,08% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 100 %.

5 Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 58,8 % Kohlenstoff, 8,5 % Wasserstoff, 0,3 % Stickstoff, 0,3 % Schwefel und 32,5 % Sauerstoff (Differenz).

### 10 **Beispiel 9**

Ein Gemisch aus 0,5 g Braunkohle (wie beim Beispiel 1 beschrieben), 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 70 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend für 1,5 Stunden mit 5 g Deperox Molekularsieb unter Rückfluss erhitzt.

15

Das Gemisch wurde erneut filtriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 3 mL Aceton aufgenommen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel erneut entfernt. Die Ausbeute von flüssigen Produkten beträgt 0,16 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,32 g.

20

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,16 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,32 g. Die Kurzanalysen „Asche“ und „Flüchtige Bestandteile“ erfolgten in Anlehnung an die Methoden *ASTM D 3174* und *ASTM D 3175*. Die Kurzanalysen des flüssigen Produkts ergaben einen Aschegehalt (wf) von 0,08% und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (waf) von insgesamt 100 %.

25 Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 57,8 % Kohlenstoff, 8,5 % Wasserstoff, 0,3 % Stickstoff, 0,3 % Schwefel und 32,5 % Sauerstoff (Differenz).

30

### **Beispiel 10**

Ein Gemisch aus 0,5 g Gasflamkohle (Prosper-Bergbau; Kurzanalysen: 4,3 % Aschegehalt (wf), 36,1 % von flüchtigen Bestandteilen (waf)); ultimative Analyse (waf) 79,0 % Kohlenstoff, 4,7 % Wasserstoff, 1,6 % Stickstoff, 1,9 % Schwefel und 12,8 % Sauerstoff per Differenz), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid  
5 und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 55 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt bei 80 °C.

10 Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,53 g. Die Menge der Festrückstände betrug 0,96 g. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 65,2 % Kohlenstoff, 7,3 % Wasserstoff, niedriger als 0,01 % Schwefel und 27,5 % Sauerstoff/Stickstoff (Differenz).

#### 15 **Beispiel 11**

Ein Gemisch aus 0,5 g Fettkohle (Robert Westerholt-Bergbau; Kurzanalysen: 3,9 % Aschegehalt (wf), 23,3 % von flüchtigen Bestandteilen (waf)); ultimative Analyse (waf) 87,5 % Kohlenstoff, 4,6 % Wasserstoff, 1,6 % Stickstoff, 1,6 % Schwefel und  
20 4,6 % Sauerstoff per Differenz), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 55 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers  
25 entfernt bei 80 °C.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,43 g. Die Menge der Festrückstände betrug 1,0 g. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 61,4 % Kohlenstoff, 6,5 % Wasserstoff, niedriger als 0,05 % Schwefel und  
30 32,1 % Sauerstoff/Stickstoff (Differenz).

#### **Beispiel 12**

Ein Gemisch aus 0,5 g Magerkohle (Niederberg-Bergbau; Kurzanalysen: 7,8 % Aschegehalt (wf), 11,0 % von flüchtigen Bestandteilen (waf)); ultimative Analyse (waf) 90,9 % Kohlenstoff, 3,9 % Wasserstoff, 1,7 % Stickstoff, 0,9 % Schwefel und 2,5 % Sauerstoff per Differenz), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid  
5 und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 55 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt bei 80 °C.

10 Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,46 g. Die Menge der Festrückstände betrug 1,1 g. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 65,3 % Kohlenstoff, 7,3 % Wasserstoff, niedriger als 0,01 % Schwefel und 27,3 % Sauerstoff/Stickstoff (Differenz).

### 15 **Beispiel 13**

Ein Gemisch aus 0,5 g Anthrazit (Sophia Jacoba-Bergbau; Kurzanalysen: 7,0 % Aschegehalt (wf)), 6,7 % von flüchtigen Bestandteilen (waf); ultimative Analyse (waf) 92,1 % Kohlenstoff, 3,3 % Wasserstoff, 1,4 % Stickstoff, 0,9 % Schwefel und  
20 2,3 % Sauerstoff per Differenz), 0,69 g Aluminiumnitrat, 2,4 g Wasserstoffperoxid und 15 mL 2-Methyl-Tetrahydrofuran wurde für vier Stunden unter Rühren bei 55 °C gehalten.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde filtriert, zweimal mit 5 mL destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers  
25 entfernt bei 80 °C.

Die Ausbeute von flüssigen Produkten betrug 0,54 g. Die Menge der Festrückstände betrug 1,1 g. Die ultimative Analyse des flüssigen Produkts ergab (waf) 66,2 % Kohlenstoff, 7,3 % Wasserstoff, niedriger als 0,01 % Schwefel und  
30 26,5 % Sauerstoff/Stickstoff (Differenz).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines kohlenwasserstoffhaltigen Reaktionsproduktes aus einem makromolekularen fossilen Rohstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man einen makromolekularen fossilen Rohstoff mit einem Ether in Gegenwart einer Peroxid-Verbindung und optional Zugabe eines Metallsalzes umsetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch nach der Umsetzung optional mit einer Waschlösung gewaschen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als makromolekularer fossiler Rohstoff, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Bitumen, Asphalt, Teer, Torf, Xylit Schweröle, Erdöl-Destillationsrückstände, Teersande oder Ölschiefer eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem als Ether ein geradkettiger, verzweigtkettiger oder cyclischer Ether mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit einem oder zwei tertiären Wasserstoff-Atomen in  $\alpha$ -Position zum Ethersauerstoff eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem als Peroxid-Verbindung eine anorganische oder organische Sauerstoff- oder Peroxid-Verbindung oder ein Gemisch davon verwendet wird, die ein reaktives Sauerstoff-haltiges Spezies wie ein Superoxid-Radikal  $\cdot\text{O}_2^-$ , ein Hydroxyl-Radikal  $\cdot\text{OH}$ , ein Peroxid-Radikal  $\cdot\text{OOH}$ , ein Alkoxy-Radikal  $\text{RO}\cdot$ , oder ein Peroxyl-Alkyl-Radikal  $\text{ROO}\cdot$  bildet,
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem als Metallsalz ein Aluminiumsalz eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass 200 bis 3000 Gewichtsprozent Ether bezogen auf den makromolekularen fossilen Rohstoff eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 500 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid bezogen auf den makromolekularen fossilen Feststoff eingesetzt werden.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 10 bis 200 Gewichtsprozent bezogen auf den makromolekularen fossilen Feststoff eingesetzt werden.
- 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Druck von 1 bis 10 bar und einer Temperatur im Bereich von 20 bis 120°C, besonders von 40 bis 80°C, durchgeführt wird.
- 15
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man das erhaltene Reaktionsgemisch einer Wasserstofftransfer-Reaktion in Gegenwart einer und eines metallischen Katalysators unterwirft.
- 20
11. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als H-Donor-Verbindung ein niederer sekundärer aliphatischer Alkohol, ausgewählt aus 2-Propanol, 2-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, Zuckeralkohole, Zucker, Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Ameisensäure eingesetzt wird.
- 25
12. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als metallischer Katalysator Raney-Nickel eingesetzt wird.
- 30
13. Reaktionsprodukt, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
14. Verwendung des Reaktionsproduktes nach Anspruch 13 in der petrochemischen und chemischen Industrie.
15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung schwefelarmer und/oder stickstoffarmer flüssiger Produkte.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2013/100274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C10G1/00 C10G1/06  
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)  
C10G  
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 practicable, 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	US 2012/175114 A1 (WIGAND MARCUS OLIVER [US] ET AL) 12 July 2012 (2012-07-12) paragraphs [0010], [0071] - [0077], [0080], [0096] - [0097], [0105] -----	1-15
X	EP 0 057 577 A2 (GULF & WESTERN MFG CO [US]) 11 August 1982 (1982-08-11) page 8, lines 20-26 page 11, line 18 - page 12, line 14 page 14, lines 31-34 page 15, lines 20-27 page 16, lines 13-24 page 20, line 26 - page 21, line 8 page 18, line 20 - page 19, line 20 ----- -/--	1-15

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	"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 application or patent 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  5 December 2013	Date of mailing of the international search report  13/12/2013
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  Pardo Torre, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2013/100274

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/262987 A1 (DOWNEY ROBERT A [US]) 27 October 2011 (2011-10-27) paragraphs [0002], [0041], [0051], [0055], [0058], [0066], [0101], [0103], [0105]; claims 12, 21, 22, 33 -----	1-15
X A	US 4 085 033 A (PLUMLEE KARL W) 18 April 1978 (1978-04-18) claims 1, 6, 7 -----	13,14 1-12,15
X A	US 2011/180262 A1 (O'DOWD PETER JOHN [AU]) 28 July 2011 (2011-07-28) paragraphs [0199] - [0203] -----	13,14 1-12,15
X A	D. G. B. BOOCOCK ET AL: "Wood liquefaction: Extended batch reactions using raney nickel catalyst", THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, vol. 60, no. 6, 1 October 1982 (1982-10-01), pages 802-808, XP055086633, ISSN: 0008-4034, DOI: 10.1002/cjce.5450600612 the whole document -----	13,14 1-12,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/DE2013/100274
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2012175114	A1	12-07-2012	AU 2011348120 A1	11-07-2013
			CA 2822659 A1	28-06-2012
			US 2012160486 A1	28-06-2012
			US 2012175114 A1	12-07-2012
			US 2012175115 A1	12-07-2012
			US 2012175116 A1	12-07-2012
			WO 2012088476 A2	28-06-2012
EP 0057577	A2	11-08-1982	AU 551441 B2	01-05-1986
			AU 551442 B2	01-05-1986
			AU 7947582 A	05-08-1982
			AU 7947682 A	05-08-1982
			CA 1175767 A1	09-10-1984
			DE 3270923 D1	12-06-1986
			EP 0057577 A2	11-08-1982
			JP S57147596 A	11-09-1982
			ZA 8200214 A	29-12-1982
US 2011262987	A1	27-10-2011	AU 2011243196 A1	08-11-2012
			CA 2797187 A1	27-10-2011
			CN 102985514 A	20-03-2013
			EP 2561042 A1	27-02-2013
			JP 2013525540 A	20-06-2013
			SG 184940 A1	29-11-2012
			US 2011262987 A1	27-10-2011
			WO 2011133218 A1	27-10-2011
US 4085033	A	18-04-1978	US 4049536 A	20-09-1977
			US 4085032 A	18-04-1978
			US 4085033 A	18-04-1978
			ZA 7702850 A	26-04-1978
US 2011180262	A1	28-07-2011	AU 2009276282 A1	04-02-2010
			AU 2009276283 A1	04-02-2010
			CA 2732134 A1	04-02-2010
			CA 2732138 A1	04-02-2010
			CN 102105559 A	22-06-2011
			CN 102165036 A	24-08-2011
			EA 201100292 A1	30-12-2011
			EP 2310471 A1	20-04-2011
			EP 2326696 A1	01-06-2011
			JP 2011529127 A	01-12-2011
			JP 2011529128 A	01-12-2011
			NZ 591171 A	31-05-2013
			NZ 591177 A	26-08-2011
			US 2011180262 A1	28-07-2011
			US 2011211997 A1	01-09-2011
			US 2013315792 A1	28-11-2013
			WO 2010012026 A1	04-02-2010
			WO 2010012027 A1	04-02-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C10G1/00 C10G1/06  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C10G

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	US 2012/175114 A1 (WIGAND MARCUS OLIVER [US] ET AL) 12. Juli 2012 (2012-07-12) Absätze [0010], [0071] - [0077], [0080], [0096] - [0097], [0105] -----	1-15
X	EP 0 057 577 A2 (GULF & WESTERN MFG CO [US]) 11. August 1982 (1982-08-11) Seite 8, Zeilen 20-26 Seite 11, Zeile 18 - Seite 12, Zeile 14 Seite 14, Zeilen 31-34 Seite 15, Zeilen 20-27 Seite 16, Zeilen 13-24 Seite 20, Zeile 26 - Seite 21, Zeile 8 Seite 18, Zeile 20 - Seite 19, Zeile 20 ----- -/--	1-15

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2013

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

Pardo Torre, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/262987 A1 (DOWNEY ROBERT A [US]) 27. Oktober 2011 (2011-10-27) Absätze [0002], [0041], [0051], [0055], [0058], [0066], [0101], [0103], [0105]; Ansprüche 12, 21, 22, 33 -----	1-15
X	US 4 085 033 A (PLUMLEE KARL W) 18. April 1978 (1978-04-18)	13,14
A	Ansprüche 1, 6, 7 -----	1-12,15
X	US 2011/180262 A1 (O'DOWD PETER JOHN [AU]) 28. Juli 2011 (2011-07-28)	13,14
A	Absätze [0199] - [0203] -----	1-12,15
X	D. G. B. BOOCOCK ET AL: "Wood liquefaction: Extended batch reactions using raney nickel catalyst", THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, Bd. 60, Nr. 6, 1. Oktober 1982 (1982-10-01), Seiten 802-808, XP055086633, ISSN: 0008-4034, DOI: 10.1002/cjce.5450600612	13,14
A	das ganze Dokument -----	1-12,15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2013/100274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012175114 A1	12-07-2012	AU 2011348120 A1	11-07-2013
		CA 2822659 A1	28-06-2012
		US 2012160486 A1	28-06-2012
		US 2012175114 A1	12-07-2012
		US 2012175115 A1	12-07-2012
		US 2012175116 A1	12-07-2012
		WO 2012088476 A2	28-06-2012
EP 0057577 A2	11-08-1982	AU 551441 B2	01-05-1986
		AU 551442 B2	01-05-1986
		AU 7947582 A	05-08-1982
		AU 7947682 A	05-08-1982
		CA 1175767 A1	09-10-1984
		DE 3270923 D1	12-06-1986
		EP 0057577 A2	11-08-1982
		JP S57147596 A	11-09-1982
		ZA 8200214 A	29-12-1982
US 2011262987 A1	27-10-2011	AU 2011243196 A1	08-11-2012
		CA 2797187 A1	27-10-2011
		CN 102985514 A	20-03-2013
		EP 2561042 A1	27-02-2013
		JP 2013525540 A	20-06-2013
		SG 184940 A1	29-11-2012
		US 2011262987 A1	27-10-2011
		WO 2011133218 A1	27-10-2011
US 4085033 A	18-04-1978	US 4049536 A	20-09-1977
		US 4085032 A	18-04-1978
		US 4085033 A	18-04-1978
		ZA 7702850 A	26-04-1978
US 2011180262 A1	28-07-2011	AU 2009276282 A1	04-02-2010
		AU 2009276283 A1	04-02-2010
		CA 2732134 A1	04-02-2010
		CA 2732138 A1	04-02-2010
		CN 102105559 A	22-06-2011
		CN 102165036 A	24-08-2011
		EA 201100292 A1	30-12-2011
		EP 2310471 A1	20-04-2011
		EP 2326696 A1	01-06-2011
		JP 2011529127 A	01-12-2011
		JP 2011529128 A	01-12-2011
		NZ 591171 A	31-05-2013
		NZ 591177 A	26-08-2011
		US 2011180262 A1	28-07-2011
		US 2011211997 A1	01-09-2011
		US 2013315792 A1	28-11-2013
		WO 2010012026 A1	04-02-2010
WO 2010012027 A1	04-02-2010		