

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. August 2008 (07.08.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/092575 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**B01D 3/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/000356

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Januar 2008 (18.01.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 004 788.8 31. Januar 2007 (31.01.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**  
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KERN Jürgen**

[DE/DE]; Am Abtswald 8, 65366 Geisenheim (DE).  
**MOTHES, Helmut** [DE/DE]; Zum Hucklenbruch 53,  
40764 Langenfeld (DE). **RUFFERT, Gerhard** [DE/DE];  
Höfer-Weg 52, 51377 Leverkusen (DE). **BAUSA, Jürgen**  
[DE/DE]; Rotkäppchenweg 9, 51515 Kürten (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER TECHNOLOGY  
SERVICES GMBH**; Law and Patents, Patents and Li-  
censing, 51368 Leverkusen (DE).

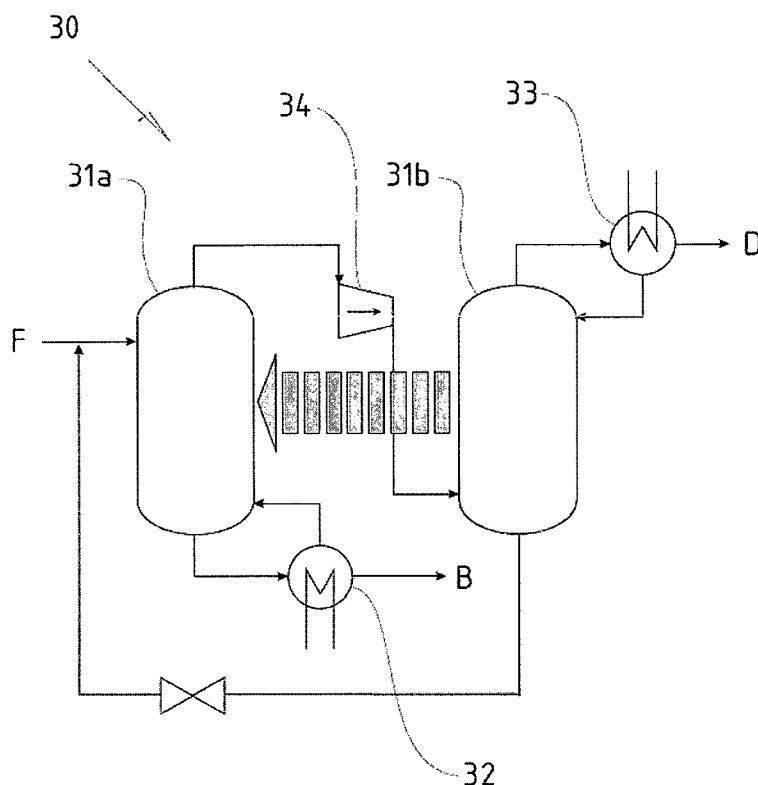
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,  
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DISTILLING A BIOLOGICALLY PRODUCED ALCOHOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DESTILLATION EINES BIOLOGISCH ERZEUGTEN ALKOHOLS

**Fig. 3**



(57) Abstract: The present invention relates to a method for distilling a biologically produced alcohol from a slurry, characterized in that at least one HiDiC column is used for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische, dadurch gekennzeichnet, dass für das Verfahren mindestens eine HiDiC-Kolonne verwendet wird.

WO 2008/092575 A1



SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

## Verfahren zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols

### **Technischer Hintergrund**

Die Destillation ist ein thermisches Trennverfahren, um ein flüssiges Gemisch verschiedener, ineinander löslicher Stoffe anhand der Unterschiedlichen Siedetemperaturen bzw. unterschiedlicher Dampfdrücke bei gegebener Temperatur zu trennen. Typische Anwendungen der Destillation sind das Brennen von Alkohol und das Destillieren von Erdöl in der Raffinerie.

Bei der Destillation wird zunächst das Ausgangsgemisch zum Sieden gebracht. Der entstehende Dampf, der sich aus den verschiedenen Komponenten der zu trennenden Lösung zusammensetzt, wird in einem Kondensator kondensiert. Im Anschluss wird das flüssige Kondensat aufgefangen. Die Trennwirkung beruht auf der unterschiedlichen Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit und des gasförmigen Dampfes. Die Kondensationstemperatur des Dampfes (auch Brüden genannt) liegt dabei niedriger als die Siedetemperatur des Ausgangsgemisches.

Die Rektifikation stellt eine Weiterentwicklung der Destillation dar. Hierbei handelt es sich um ein in der Regel kontinuierliches Verfahren mit mehreren, nacheinander geschalteten Destillationsschritten, die in einer Rektifikationskolonne ablaufen. Die Kolonne besteht aus mehreren Böden bzw. Lagen von Packung oder Füllkörpern. Der Bereich der Kolonne oberhalb des Zulaufs wird als Verstärkungsteil oder Verstärker (engl. „rectifying section“), der Bereich unterhalb des Zulaufs hingegen als Abtriebsteil oder Abtreiber (engl. „stripping section“). Die Kolonne und ihre Böden sind so ausgestaltet, dass der Dampf in den Verstärkungsteil steigen und das Kondensat in den Abtriebsteil fließen kann.

Die wesentlichen Vorteile der Rektifikation sind, dass die Anlage kontinuierlich betrieben werden kann und dass der Trenneffekt im Vergleich zur Destillation um ein vielfaches höher ist, da der Dampf im ständigen Gegenstrom mit der Flüssigkeit mehrfach hintereinander in Kontakt steht. Die Kolonne arbeitet energetisch günstiger, technisch weniger aufwändig und platzsparender als eine Hintereinanderschaltung von Einfachdestillationen.

Die Kontaktfläche zwischen der Dampf- und Flüssigphase wird durch Einbauten (z. B. Glockenböden, Füllkörper, Packungen) bereitgestellt.

Bei jedem Kontakt zwischen Dampf- und Flüssigphase wird entsprechend dem Phasengleichgewicht aus dem Dampfgemisch ein Gemisch mit veränderter Konzentration kondensieren, wobei durch die freiwerdende Kondensationswärme wiederum ein Gemisch mit höherer Konzentration des leichterflüchtigen Bestandteils der Flüssigphase verdampfen wird.

Wird ein Flüssigkeitsgemisch verdampft, so ergeben sich die Konzentrationen der einzelnen Stoffe im Gas und in der Flüssigphase aus der Temperatur und dem Druck. Bei genügend langem Kontakt stellt sich ein Gleichgewicht ein. Nur im Fall eines Reinstoffes oder eines azeotropen Gemisches ist die Gleichgewichtszusammensetzung in der Gasphase und in der Flüssigphase gleich. In allen  
5 anderen Fällen ist die Konzentration des Leicht sieders in der Gasphase höher als in der Flüssigphase.

So läßt sich bei der Destillation von Ethanol aus einer wässrigen Lösung die Konzentration bis auf maximal 95,58 % Alkohol erhöhen. Ab diesem Punkt sind die Siedetemperaturen des Alkohol-Wasser-Gemisches und des Wassers identisch, d. h., sie sind azeotrop. Dies beruht auf dem  
10 Vorhandensein von Wasserstoffbrücken-bindungen, also Dipol-Momenten.

Destillation und Rektifikation sind thermisch bzw. energetisch aufwändige Verfahren, da große Mengen an Wärme eingesetzt werden müssen. Die Betriebskosten solcher Anlagen werden daher wesentlich von den Energiekosten bestimmt. Grundsätzlich ist die Fachwelt daher bereits aus Wirtschaftlichkeitsgründen bestrebt, die genannten Verfahren möglichst energieeffizient zu  
15 gestalten.

Aus diesem Grunde wurde das Verfahren der Brüdenkompression (engl. „vapor recompression“) entwickelt, bei welchem die den

Verstärkungsteil der Kolonne verlassenden Dämpfe, die sogenannten Brüden, mit einem Kompressor verdichtet werden. Durch den höheren Druck wird die Kondensationstemperatur des  
20 Dampfes erhöht. Die Kondensation kann dadurch im Bereich der Siedetemperatur der Lösung durchgeführt werden, was bedeutet, dass die Kondensationswärme zur Heizung des Abtriebsteils der Kolonne, d.h. zum Verdampfen der Lösung, ausgenutzt werden kann. Hierbei wird ein Großteil der Heizenergie eingespart. Es muss jedoch Energie für das Betreiben des Kompressors aufgebracht werden.

25 Brüdenkompressionsverfahren werden häufig zum Aufkonzentrieren von Flüssigkeiten verwendet, so z.B. in der Zuckerherstellung oder in der Meerwasserentsalzung.

Da bei der Brüdenkompression lediglich die Kondensationstemperatur heraufgesetzt wird, wird die Destillationstemperatur nicht beeinflusst. Dies ist insbesondere bei der Destillation von Bioethanol aus Maische von großer Bedeutung. Zwar ist die Destillation von Ethanol aus Maische eines der  
30 ältesten industriellen Verfahren der Menschheitsgeschichte, allerdings spielten dabei bislang weniger energetische Aspekte eine Rolle, da das erzeugte Ethanol vorwiegend für den menschlichen Konsum gedacht war und daher in relativ überschaubaren Mengen produziert wurde.

Auch spielen andere Kostenfaktoren (aufwendige Reifung, hochwertige Grundstoffe, Besteuerung) bei der Herstellung von Ethanol für den menschlichen Konsum eine sehr viel wichtigere Rolle als der Energieaufwand bei der Destillation.

- Inzwischen ist jedoch Ethanol unter dem Begriff „Bioethanol“ als nicht fossiler Brennstoffersatz für Ottokraftstoffe ins Gespräch gekommen. Vor dem Hintergrund der CO<sub>2</sub>-Produktion und den damit in Zusammenhang stehenden Emissionsrechten, in Bezug auf die Akzeptanz eines solchen Kraftstoffs beim Verbraucher und überdies im Hinblick auf eine etwaige steuerliche Bevorzugung ist eine möglichst energieeffiziente Herstellung von Bioethanol als Ottokraftstoff wünschenswert. Hinzu kommt, dass, um gegenüber Ottokraftstoffen konkurrenzfähig zu sein, die Herstellungskosten von Bioethanol massiv gesenkt werden müssen.

Da das Ausgangsprodukt Maische ein komplexes Stoffgemisch mit verschiedenen organischen Inhaltsstoffen ist, führen hohe Temperaturen zu Foulingprozessen in der Kolonne, insbesondere, wenn letztere komplexe Boden- oder Packungsstrukturen mit engen Passagewegen aufweisen.

- Gerade bei der Herstellung von Bioethanol als Ottokraftstoffersatz sind energetische und wirtschaftliche Gesichtspunkte von enorm hoher Bedeutung.

### **Aufgabe der Erfindung**

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols bereit zu stellen, das die Herstellung großer Mengen bei gleichzeitig verringertem Energieaufwand sowie insgesamt bei geringeren Kosten ermöglicht.

### **Zusammenfassung der Erfindung**

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß dem vorgelegten Hauptanspruch gelöst. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen an. Wertebereiche, die durch bestimmte Zahlenwerte begrenzt werden, sollen als einschließlich dieser Zahlenwerte verstanden werden.

- Demnach ist ein Verfahren zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische vorgesehen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass für das Verfahren mindestens eine HiDiC-Kolonne verwendet wird.

- Der Begriff HiDiC bedeutet „heat integrated distillation column“ („Wärmeintegrierte Destillationskolonne“). Bei diesem Kolonnentyp handelt es sich um einer Weiterentwicklung der Bürdenkompressions-Kolonne. Im Unterschied zu letzterer ist hier die Kolonne physisch in einen

Abtriebs- und einen Verstärkungsteil zweigeteilt und der Kompressor ist zwischen dem Abtriebs- und dem Verstärkungsteil angeordnet. Weiterhin ist jeder Boden des Verstärkungsteils über Wärmetauscher mit einem Boden des Abtriebsteils gekoppelt, so dass Wärme vom Verstärkungsteil in den Abtriebsteil fließt. Die HIDiC weist deshalb eine deutlich höhere Effizienz als eine Kolonne mit Brüdenkompression auf.

Unter dem Begriff "biologisch erzeugter Alkohol" werden all solche Alkohole subsumiert, die mit im wesentlichen biologischen Verfahren hergestellt wurden, d.h. unter Ausnutzung der Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilzen, oder mit Hilfe von Enzymen, die aus solchen Mikroorganismen gewonnen wurden bzw. den aus solchen Mikroorganismen gewonnenen Enzymen stofflich und/oder funktionell ähneln oder entsprechen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird einerseits der Druck im Abtriebsteil reduziert, was zu einer Verminderung der Siedetemperatur führt, während andererseits der Druck im Verstärkungsteil erhöht wird, was wiederum zu einer Erhöhung der Kondensationstemperatur führt. Dadurch wird die Temperatur im Abtriebsteil so stark reduziert, dass sie unterhalb der Temperatur im Verstärkungsteil liegt und somit ein Wärmetransport von den einzelnen Böden des Verstärkungsteils zu den jeweils gekoppelten Böden des Abtriebsteils möglich wird. Im Idealfall – und das ist abhängig von den Siedeeigenschaften der Bestandteile des zu destillierenden Stoffgemisches sowie den eingestellten Druckverhältnissen – nähern sich beide Temperaturen sehr stark an. Mit Hilfe von Wärmetauschern kann nun die Kondensationswärme auf den jeweiligen Stufen in den Abtriebsteil überführt und zur Erzeugung der erforderlichen Siedetemperatur genutzt werden.

Die Zufuhr externer Wärme wird so um ein wesentliches reduziert, was insbesondere bei der großmaßstäblichen Erzeugung von Bioethanol als Ottokraftstoffersatz eine große Rolle spielt, da hier die Energiebilanz bei der Herstellung sowohl aus steuerlichen Gründen als auch bei der Verbraucherakzeptanz von großer Bedeutung ist. Hinzu kommt, dass die Herstellungskosten erheblich gesenkt werden können, was dazu beiträgt, dass der so hergestellte Bioethanol gegenüber Ottokraftstoffen konkurrenzfähig werden kann.

Der besondere Vorteil des Verfahrens in Zusammenhang mit der Destillation von Bioethanol liegt darin, dass durch das HIDiC-Verfahren geringere Destillationstemperaturen im Abtriebsteil erzielbar sind. Auf diese Weise wird die thermische Belastung von nicht-ethanolischen Bestandteilen auf ein Minimum reduziert, was wiederum zu einer Verringerung des Foulings in der Kolonne und damit zu weniger Stillständen (Reinigung) bzw. zu Kosteneinsparungen führt.

Weiterhin ist bevorzugt vorgesehen, dass es sich bei dem biologisch erzeugten Alkohol um Bioethanol handelt.

Der Begriff Bioethanol bezeichnet durch alkoholische Gärung aus Biomasse gewonnenes Ethanol. Die hierfür verantwortlichen Fermentationsprozesse, bei denen in der Regel Bäckerhefe  
5 (*Saccharomyces cerevesiae*) zum Einsatz kommt, sind hinlänglich bekannt.

Dabei werden biologische Polymere (in der Regel Polysaccharide wie z.B. Stärke) zunächst zu Glucose und weiter auf dem Glykolyse-Stoffwechselweg zu Pyruvat abgebaut. Pyruvat wird dann mit Hilfe der Enzyme Pyruvatdecarboxylase und Alkoholdehydrogenase zu Acetaldehyd und dann weiter zu Ethanol abgebaut, dabei wird Kohlendioxid frei. Diese letzten beiden Schritte dienen zur  
10 Regeneration von  $\text{NAD}^+$ , was ansonsten bei der zur ATP-Gewinnung notwendigen Glycolyse verbraucht würde.

Als Rohstoffe kommen alle stärkehaltigen Stoffe (z.B. Getriebe, Kartoffeln, Zuckerrohr, Mais, Melasse, Cassava). In Mittel- und Südamerika werden bevorzugt Zuckerrohr und Melasse verwendet, in Asien vorwiegend Cassava und in Nordamerika Mais. In Europa kommen vor allem  
15 Weizen, Roggen, Gerste, Triticale oder Rüberzuckersaft und Zuckerrübenmelasse zum Einsatz.

Grundsätzlich kann man Ethanol aber auch durch Synthese aus Wasser und Ethen unter Zugabe von Schwefelsäure als Katalysator herstellen. Hierbei erhält man ein noch nicht hochreines Ethanolgemisch, dessen Destillation naturgemäß weniger Probleme bereitet, da das zu destillierende Substrat keinerlei Stoffe enthält, die zu Foulingprozessen in der Kolonne führen  
20 könnten.

Bioethanol kann als Treibstoff für Ottomotoren, Brennstoffzellen und Turbinen eingesetzt werden, die Kraftfahrzeuge oder Flugzeuge antreiben. Dieser Verwendung kommt in Zusammenhang mit der Verknappung der fossilen Brennstoffe sowie der Klimadiskussion als regenerativer Brennstoff eine erhöhte Bedeutung zu. Dabei wird reines Ethanol (sog. E100) und Mischungen aus Ethanol  
25 mit Benzin oder anderen Alkoholen (z. B. Methanol) verwendet. Insbesondere wird Bioethanol dabei in unterschiedlichen Anteilen mit Benzin gemischt, um sowohl den Benzinbedarf als auch die Umweltbelastung zu reduzieren. Das Benzin-Alkohol-Gemisch wird in den USA als Gasohol und in Brasilien als Gasolina Tipo C bezeichnet. In den USA sind die Mischungen E10 und E85, die jeweils 10 % bzw. 85 % Ethanol enthalten, verbreitet. In Brasilien haben die meisten  
30 Mischungen einen Ethanolanteil zwischen 21 % und 23 %.

Bevorzugt ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass in den HiDiC-Kolonnen mithilfe des bzw. der Kompressoren folgende Druckwerte eingestellt werden:

| Druckbereiche       | Abtriebsteil   | Verstärkungsteil |
|---------------------|----------------|------------------|
| grundsätzlich       | 50 – 800 mBar  | 1100 – 4000 mBar |
| bevorzugt           | 150 – 600 mBar | 1500 – 2500 mBar |
| besonders bevorzugt | 250 – 400 mBar | 1800 – 1950 mBar |

Dabei ist darauf zu achten, dass sich auch innerhalb des Auftriebs- und des Verstärkungsteils Druckgradienten aufbauen; so steigt der Druck im Abtriebsteil vom Kompressor gesehen in Richtung des Sumpfes an, während der im Verstärkungsteil vom Kompressor gesehen in Richtung des oberen Endes abfällt (siehe Fig. 5).

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, dass als HiDiC-Kolonnen Boden-, Füllkörper- und/oder Packungskolonnen zum Einsatz kommen.

In Bodenkolonnen sind Sieb-, Glocken- oder Ventilböden eingebaut, über welche die Flüssigkeit strömt. Durch spezielle Schlitze oder Löcher wird der Dampf geleitet, so dass eine Sprudelschicht entsteht. Auf jedem dieser Böden stellt sich ein neues Verdampfungsgleichgewicht ein.

Füllkörperkolonnen können mit unterschiedlichen Substraten gefüllt werden. Durch die Oberflächenvergrößerung der etwa 10-40 mm großen Füllkörper werden Wärme- und Stoffaustausch optimiert und die Trennfähigkeit der Kolonne somit erhöht. Bekannte Beispiele sind der Raschig-Ring (ein Hohlzylinder), Pall-Ring, Hiflow-Ring, Intalox-Sattel, Berl-Sattel und Igel. Die Füllkörper werden regellos (als Schüttung) in die Kolonne eingebracht. Als Materialien kommen Glas, Keramik, Metall und Kunststoffe in Frage.

Strukturierte Packungen sind eine Weiterentwicklung der geordneten Füllkörper. Sie weisen eine regelmäßig geformte Struktur auf. Dadurch ist es bei Packungen möglich, Einengungen für die Gasströmung (mit erheblichem Einfluss auf den Druckverlust) zu reduzieren. Es gibt verschiedene Ausführungen von Packungen z. B. Gewebe- oder Blechpackungen. Als Material können Metall, Kunststoff, Glas und Keramik (je nach Benetzbarkeit) eingesetzt werden.

Weiterhin ist bevorzugt vorgesehen, dass in der HiDiC-Kolonnen Heat Pipes (Wärmerohre) als Wärmetauscher zum Einsatz kommen.

Im Gegensatz hierzu kommen in aus dem Stand der Technik bekannten HiDiC-Kolonnen als Wärmetauscher zwischen Verstärkungsteil und Abtriebsteil insbesondere sogenannte „heat transfer panels“ zum Einsatz. So beschreibt z.B. die EP1332781 solche Kolonnen. Ein bei dieser Art von Wärmetauschern häufig auftretendes Problem ist der zu erwartende Druckverlust in den

die Panels durchströmenden Fluiden, welcher die Verwendung von zusätzlichen Pumpen notwendig macht. Letzteres fließt wiederum negativ in die Energiebilanz des Gesamtverfahrens ein.

Heat pipes bestehen hingegen aus einem hermetisch gekapselten Rohr mit je einer endständigen  
5 Wärmeübertragungsfläche für Wärmequelle und -senke, in dem ein Fluid eingeschlossen ist, das im Bereich der Wärmequelle verdampft und im Bereich der Wärmesenke kondensiert. Der an der Quelle erzeugte Dampf des Fluids strömt an die Senke und gibt die Verdampfungswärme durch Kondensation ab. Bei geeigneter Konstruktion der Heat pipe zirkuliert das Fluid allein durch  
10 Schwerkraft oder durch die Kapillarwirkung eines in der Heat pipe angeordneten, geeigneten Materials, z.B. eines Doctes. Heat pipes zeichnen sich durch eine hohe Wärmeübertragungsrate  $\lambda$  aus, die etwa 200 x höher ist als die von Kupfer. Sie sind antriebslos und daher wartungsarm und verbrauchen keine Energie.

Die Verwendung von Heat pipes in Destillationskolonnen ist bereits in der EP10253 beschrieben. Dabei wird jedoch nicht auf die spezifischen Vorteile eingegangen, die dieses Verfahren in  
15 Zusammenhang mit der Destillation von Bioethanol bietet.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Maische zunächst einen Vordestillationsschritt durchläuft. Sinn dieses Verfahrensschritts ist die Entfernung der leichtflüchtigen Substanzen

Weiterhin kann vorgesehen sein, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mehrere, im  
20 Destillationsprozess hintereinander geschaltete HiDiC-Kolonnen verwendet werden. Diese können sich z.B. in Bezug auf die eingestellten Drücke und/oder Temperaturen unterscheiden.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, dass in einer ersten HiDiC-Kolonne in deren Verstärkungsteil ein Zwischendestillat erzeugt wird, das dem Abtriebsteil einer zweiten HiDiC-Kolonne zugeführt wird. Durch diese Verschaltung wird erreicht, dass der zweiten Kolonne keine Feststoffe zugeführt  
25 werden und deshalb dort kein Fouling auftritt.

Weiterhin ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der oder den Destillationskolonnen im Destillationsprozess mindestens ein Druckwechseladsorber nachgeschaltet ist.

Die Funktion von Druckwechseladsorbern beruht auf dem Prinzip, dass die Beladbarkeit des Adsorbens vom Druck und von der Temperatur abhängt. Man führt den Prozess so durch, dass ein  
30 zu zerlegendes Gasgemisch bei Umgebungstemperatur und erhöhtem Druck durch eine Adsorptionsmittelschüttung geleitet wird, wobei sich leicht adsorbierbare Gaskomponenten an der Oberfläche anreichern, während die gering oder gar nicht adsorbierbaren Komponenten die

Schüttung passieren. Die Beladung des Adsorbens kann bis zu einem Gleichgewichtszustand erfolgen; danach ist dessen Adsorptionsvermögen erschöpft. Um den Gastrennprozess erneut durchführen zu können, ist die Regeneration (Desorption) des beladenen Adsorbens erforderlich, die entweder durch Temperaturanhebung oder, wie bei der Druckwechseladsorption, durch Druckabsenkung erfolgen kann. Um ein adsorptives Trennverfahren mit (quasi-) kontinuierlicher Produktlieferung aufbauen zu können, sind mindestens zwei parallel betriebene Adsorber erforderlich, von denen sich jeweils einer gerade im Adsorptionstakt befindet, während der andere zeitgleich regeneriert wird. Das Verfahren der Druckwechseladsorption basiert auf folgenden vier Teilschritten:

- 1) Adsorption bei hohem Druck
- 2) Druckabsenkung
- 3) Spülen mit Produktgas bei niedrigem Druck
- 4) Druckaufbau mit Rohgas bzw. mit Produktgas

Druckwechseladsorptionsanlagen werden in großer Zahl zur selektiven Abtrennung und Gewinnung von Gasen aus Gasgemischen und zur Gasreinigung eingesetzt.

Weiterhin ist erfindungsgemäß eine Destillationsanlage aufweisend mindestens eine HiDiC-Kolonne vorgesehen, die, dadurch gekennzeichnet ist, dass diese zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische verwendet wird. Ebenso ist erfindungsgemäß die Verwendung einer Destillationsanlage aufweisend mindestens eine HiDiC-Kolonne zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische vorgesehen.

### Zeichnungen

Die vorliegende Erfindung wird durch die im Folgenden diskutierten Zeichnungen genauer erläutert. Dabei ist zu beachten, dass die Beispiele nur beschreibenden Charakter haben und nicht dazu gedacht sind, die Erfindung in irgendeiner Form einzuschränken.

Dabei gelten folgende Vorabbemerkungen:

Das Symbol  bezeichnet einen Wärmetauscher, bei welchem 2 in Bewegung befindliche Fluide miteinander in einem Wärmeaustausch stehen. Bei dem einen Fluid handelt es sich um ein zu kühlendes oder zu heizendes Fluid (insbesondere das Destillat bzw. das Ausgangsprodukt, die

Maische), während es sich bei dem anderen Fluid um das kühlende bzw. heizende Fluid handelt (insbesondere Kühlwasser oder Wasserdampf).

Das Symbol  bezeichnet einen Kompressor, wie er z.B. zwischen Abtriebs- und Verstärkungsteil einer HiDiC-Kolonne geschaltet ist.

- 5 Das Symbol  bezeichnet überdies eine ggf. regelbare Drossel im Leitungssystem.

Das Symbol  bezeichnet eine gesondert vorgesehene Heizeinrichtung.

Die Figs. 1 – 3 zeigen nacheinander eine herkömmliche Destillationsanlage (Fig. 1), eine nach dem Brüdenkompressionsverfahren arbeitende Anlage (Fig. 2) und eine Anlage nach dem HiDiC-Verfahren.

- 10 Fig. 1 zeigt eine herkömmliche Destillationsanlage 10 mit einer Rektifikationskolonne 11, einer Heizeinrichtung 12 sowie einer Kühleinrichtung 13. Die beiden letzteren Vorrichtungen sind als Wärmetauscher gemäß der obigen Beschreibung ausgeführt. Der Buchstabe F bezeichnet den Rohstoffzulauf, der Buschstabe D bezeichnet die Abführung für die Dampffraktion, und der Buschstabe B bezeichnet den Ablauf für den Destillationsrückstand. Grundsätzlich kann  
15 festgestellt werden, dass in dieser Ausgestaltung die Kondensationstemperatur des Dampfes in der Kühleinrichtung 13 (auch Brüden genannt) niedriger liegt als die Siedetemperatur des Ausgangsgemisches in der Heizeinrichtung 12.

- Fig. 2 zeigt eine Destillationsanlage 20 nach dem Brüdenkompressionsverfahren, mit einer Rektifikationskolonne 21, einer Wärmetauscheinrichtung 22 sowie einem im Bereich der  
20 Abführung für die Dampffraktion angeordneten Kompressor 23. Durch Erhöhung des Drucks im Bereich der Dampffraktion wird deren Kondensationstemperatur heraufgesetzt, so dass sich die Kondensationstemperatur des Dampfes und die Siedetemperatur des Ausgangsgemisches annähern. Aus diesem Grund können die Kühleinrichtung für den Dampf sowie die Heizeinrichtung in einer gemeinsamen Wärmetauscheinrichtung 22 vereinigt werden. Das heißt,  
25 dass in dieser Wärmetauscheinrichtung der Dampfstrom als heizendes Fluid und der Ablauf des Destillationsrückstandes als zu heizendes Fluid fungiert. Auf diese Weise wird die Kondensationswärme zur Heizung des Abtriebsteils der Kolonne, d.h. zum Verdampfen, ausgenutzt. Hierbei wird ein Großteil der Heizenergie eingespart. Es muss jedoch Energie für das Betreiben des Kompressors aufgebracht werden.

Fig. 3 zeigt eine Destillationsanlage 30 nach dem HiDiC-Verfahren, wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Die Anlage weist eine Kolonne mit einem Abtriebsteil 31a und einem Verstärkungsteil 31b auf. Der Abtriebsteil der Kolonne wird über eine Heizeinrichtung 32 geheizt, während der in dem Verstärkungsteil entstehende Dampf in einer Kühleinrichtung 33 gekühlt wird. Die beiden letzteren Vorrichtungen sind als Wärmetauscher gemäß der obigen Beschreibung ausgeführt. Zwischen Abtriebsteil 31a und Verstärkungsteil 31b ist ein Kompressor 34 geschaltet, der den Druck in dem Abtriebsteil (und damit die Siedetemperatur des Destillationsgutes) vermindert, und Druck in dem Verstärkungsteil (und damit die Kondensationstemperatur des Dampfes) erhöht; beide Temperaturen nähern sich auf diese Weise an. Abtriebsteil 31a und Verstärkungsteil 31b sind über Wärmetauscher miteinander verbunden, die z.B. in Form von Wärmerohren (heat pipes) ausgebildet sein können. Auf diese Weise wird ein Großteil der Kondensationswärme aus dem Verstärkungsteil 31b in den Abtriebsteil 31a überführt, und der Energieeinsatz in der Heizeinrichtung 32 wird stark reduziert.

Fig. 4 gibt eine schematische Übersicht über die oben beschriebenen relativen Verhältnisse von Siede- und Kondensationstemperatur in den drei zuvor erwähnten Ausgestaltungen.

Fig. 5 zeigt das Funktionsprinzip einer großmaßstäblich implementierten Anlage zur Destillation von Bioethanol, die über zwei HiDiC-Kolonnen verfügt. Beiden Kolonnen ist eine Vordestillationskolonne vorgeschaltet, die von der Maische durchlaufen wird, und die zur Entfernung der leichtflüchtigen Substanzen dient.

Weiterhin sind den Kolonnen zwei Druckwechseladsorber (Pressure Swing Adsorber, PSA) nachgeschaltet, deren Funktion oben beschrieben ist.

Aus Fig. 5 gehen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Destillation von Bioethanol einstellbare Druck- und Temperaturwerte hervor.

Untersuchungen der Erfinder haben überraschenderweise gezeigt, dass mit einer solchen Anordnung der Energieverbrauch des Verfahrens um ca. 30 % gegenüber herkömmlichen Methoden reduziert werden kann. So betrug das Verhältnis aus Dampfstrom (Heißdampf) zu Ethanolstrom

$$\dot{m}_{\text{Dampf}} / \dot{m}_{\text{Ethanol}}$$

in einer projektierten Bioethanolanlage nach dem Brüdenkompressionsverfahren 2,4, während eine parallel projektierte Bioethanolanlage nach dem HiDiC-Verfahren einen Wert von 1,7 aufwies.

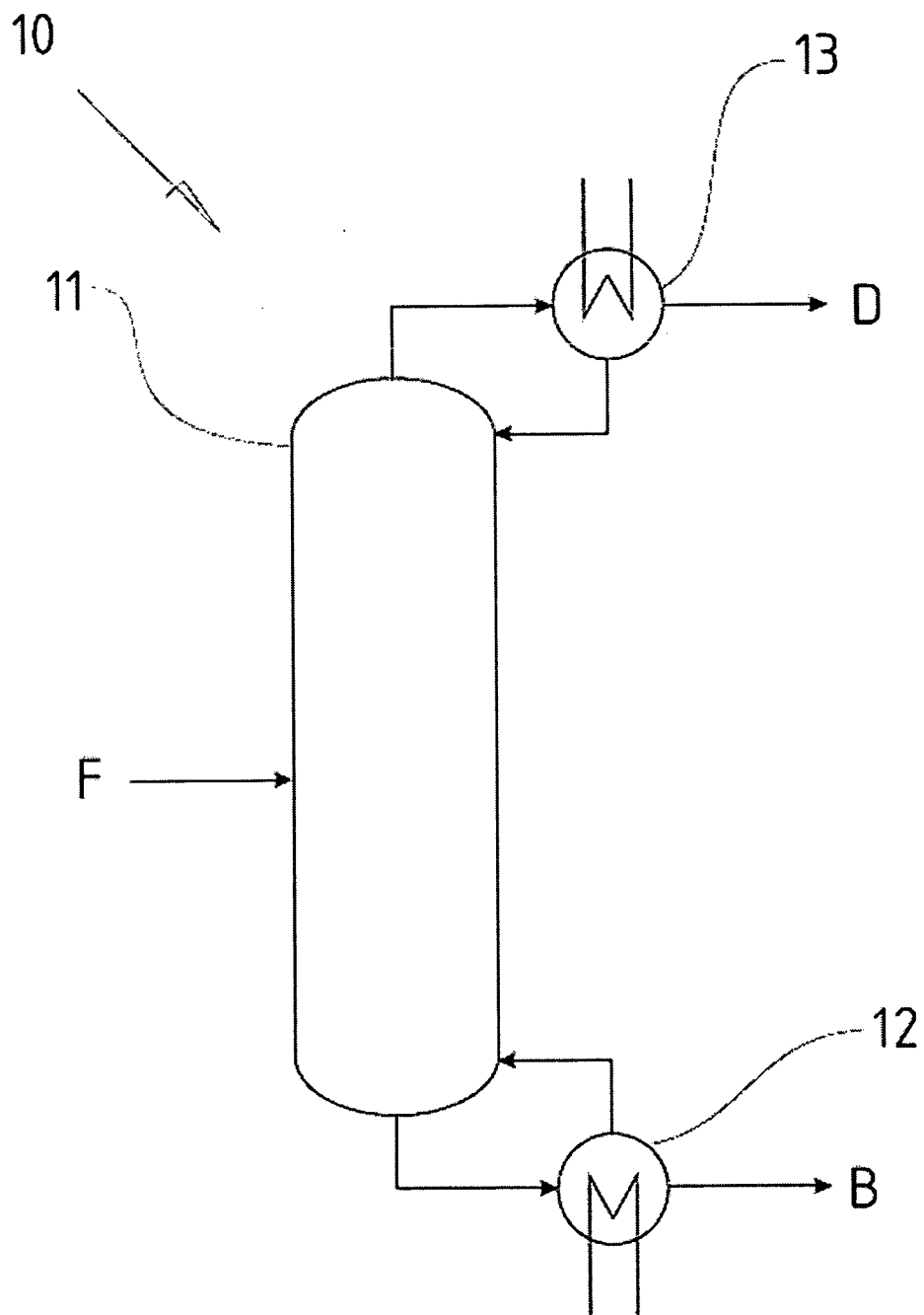
Während die Erfindung im Detail in den Zeichnungen und in der vorangehenden Beschreibung veranschaulicht worden und beschrieben worden ist, sollen solche Abbildungen und Beschreibungen als beispielhaft und als nicht einschränkend gelten. Die Erfindung ist nicht auf die gezeigten Ausgestaltungen beschränkt. Der Schutzbereich der Erfindung sowie etwaige

5 Äquivalente werden in den Ansprüchen definiert.

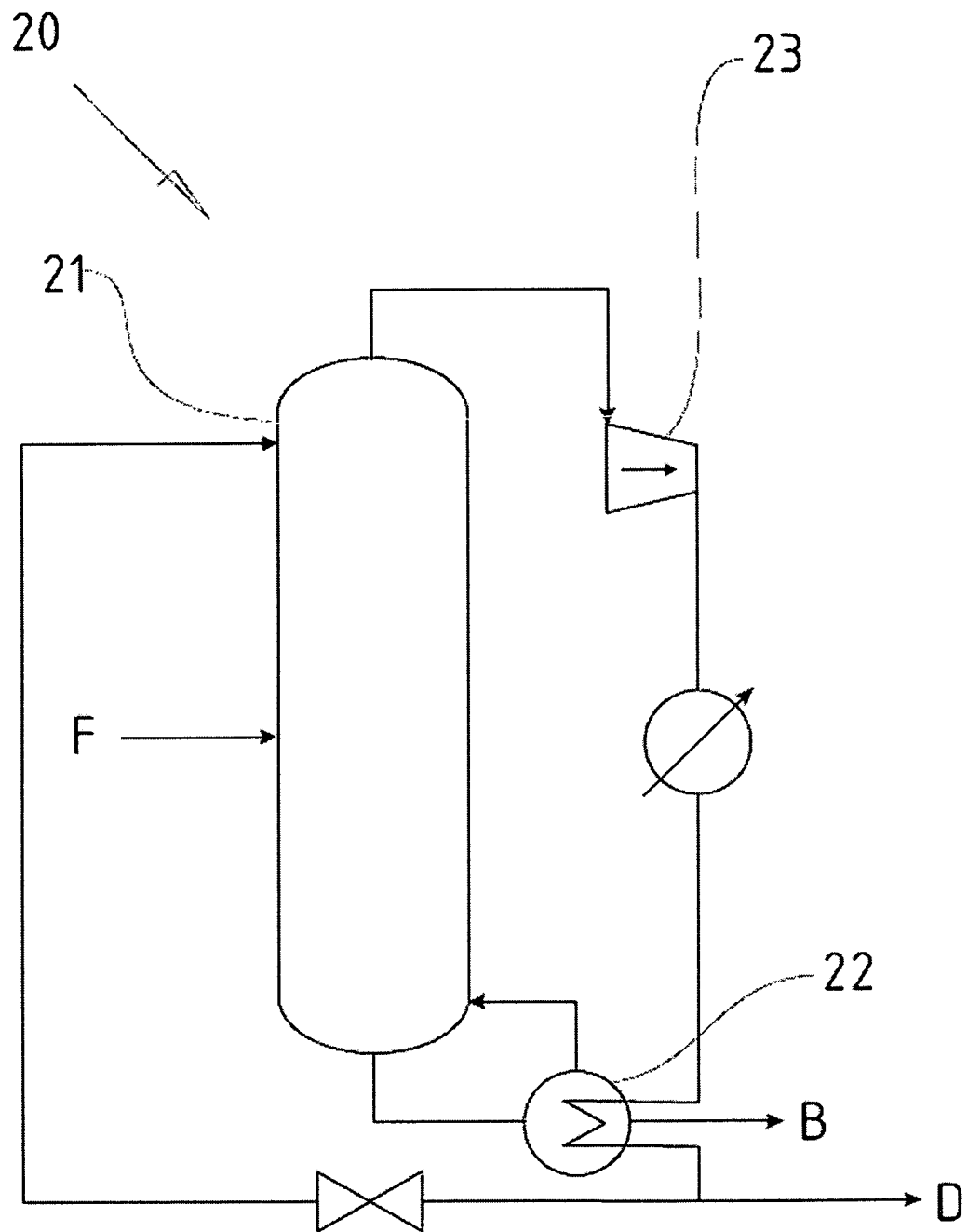
**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische, dadurch gekennzeichnet, dass für das Verfahren mindestens eine HiDiC-Kolonne verwendet wird.
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem biologisch erzeugten Alkohol um Bioethanol handelt.
3. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als HiDiC-Kolonne Boden-, Füllkörper- und/oder Packungskolonnen zum Einsatz kommen.
4. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der  
10 HiDiC-Kolonne Heat Pipes (Wärmerohre) als Wärmetauscher zwischen Auftriebs- und Verstärkungsteil zum Einsatz kommen.
5. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Maische zunächst einen Vordestillationsschritt durchläuft.
6. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem  
15 Verfahren mehrere, im Destillationsprozess hintereinander geschaltete HiDiC-Kolonnen verwendet werden.
7. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten HiDiC-Kolonne in deren Verstärkungsteil ein Zwischendestillat erzeugt wird, das dem Abtriebsteil einer zweiten HiDiC-Kolonne zugeführt wird.
- 20 8. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der oder den Destillationskolonnen im Destillationsprozess mindestens ein Druckwechseladsorber nachgeschaltet ist.
9. Destillationsanlage aufweisend mindestens eine HiDiC-Kolonne, dadurch gekennzeichnet, dass diese zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische  
25 verwendet wird.
10. Verwendung einer Destillationsanlage aufweisend mindestens eine HiDiC-Kolonne zur Destillation eines biologisch erzeugten Alkohols aus einer Maische.
11. Destillationsanlage gemäß Anspruch 9 bzw. Verwendung derselben gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese

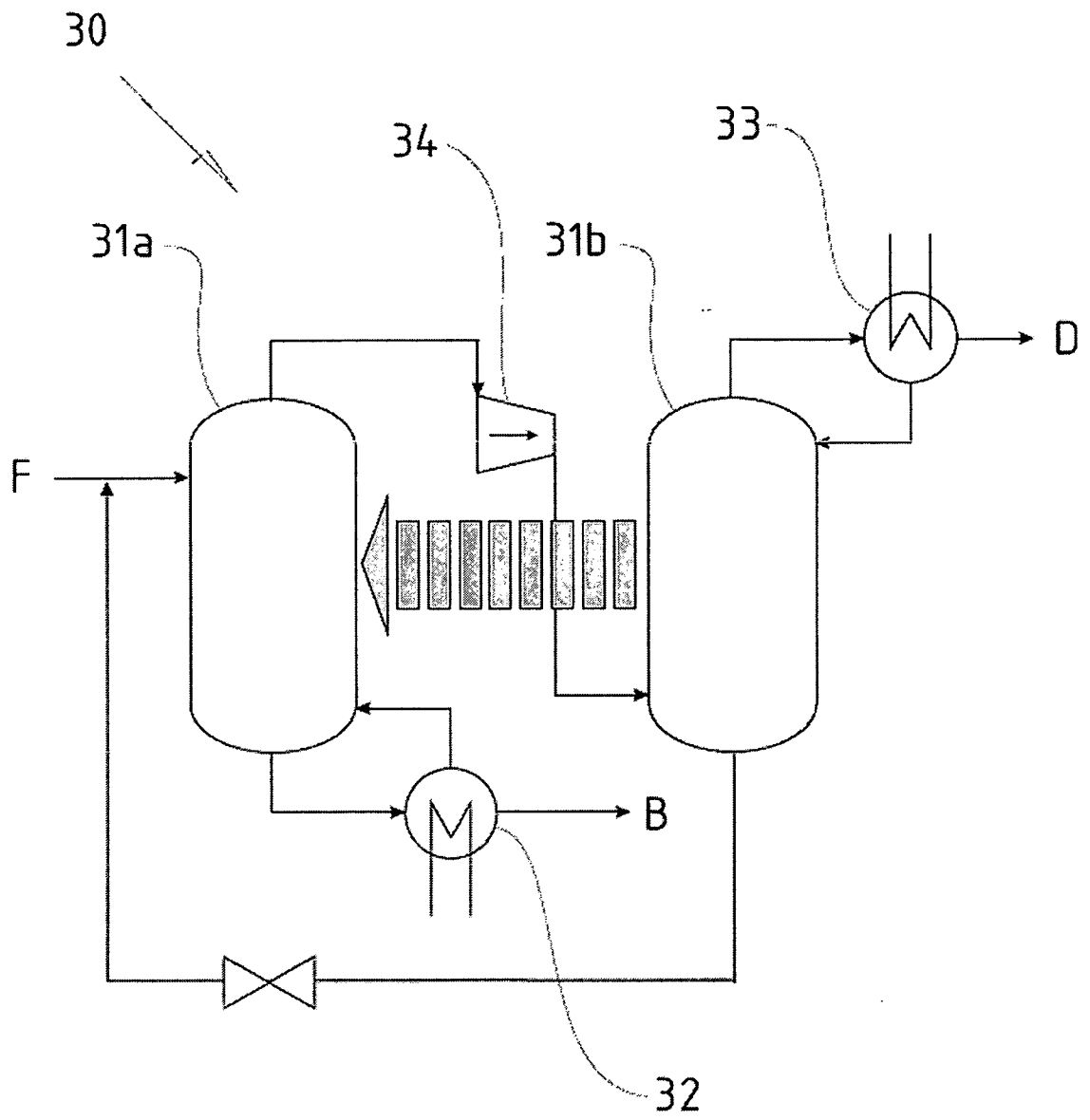
- a) Heatpipes als Wärmetauscher zwischen Auftriebs- und Verstärkungsteil aufweist,
- b) zur Destillation von Bioethanol verwendet wird,
- c) mindestens zwei HiDiC-Kolonnen aufweist, und/oder
- d) mindestens ein Druckwechseladsorber aufweist.

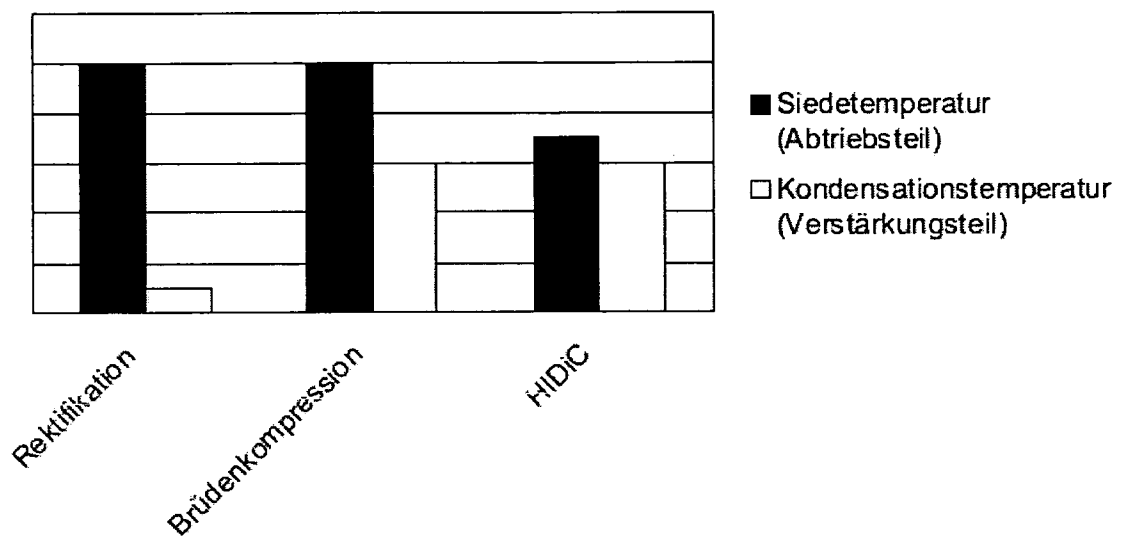
Fig. 1

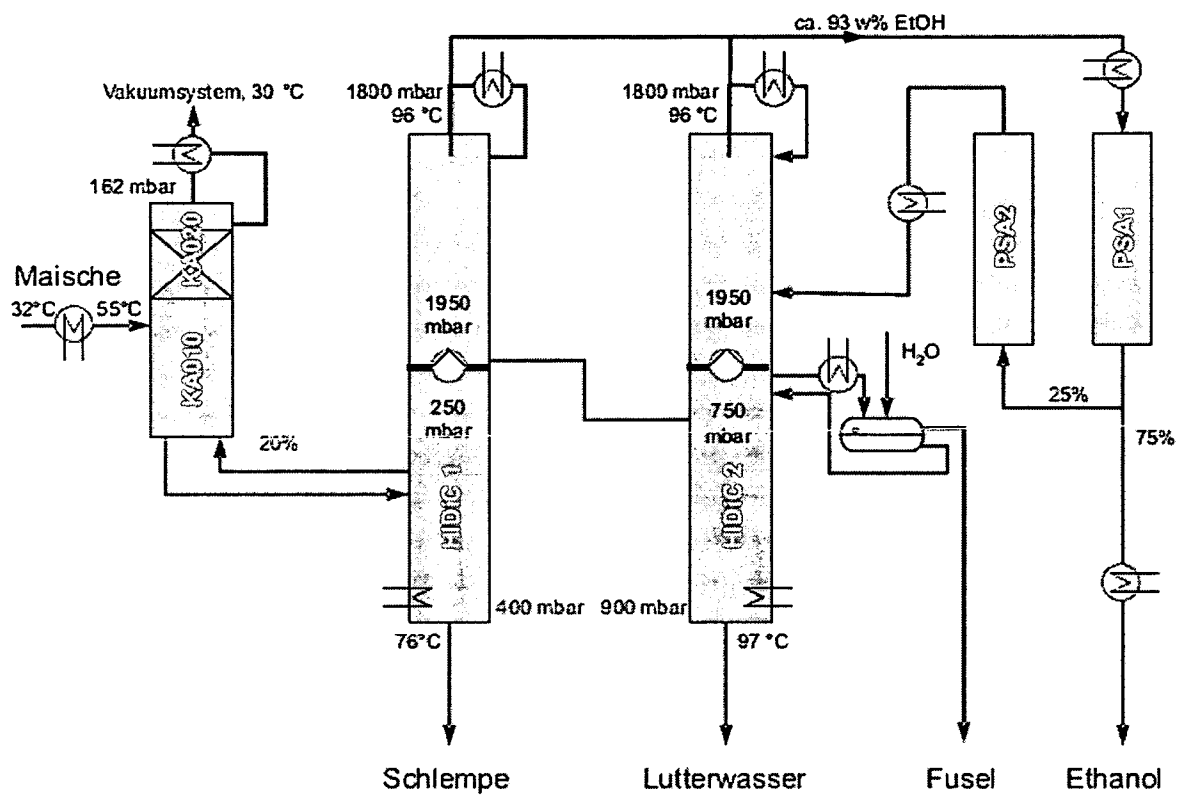
Stand der Technik I

Fig. 2

Stand der Technik II

**Fig. 3**

**Fig. 4**

**Fig. 5**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/000356

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. B01D3/00

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D C12P

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

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

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | FENG JAING ET AL.: "Design and Control of HIDiC"<br>SICE-ICASE INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE,<br>October 2006 (2006-10), pages 5727-5730,<br>XP002478146<br>Busan, Korea<br>page 5727; figures 1,2                                                                                     | 1-11                  |
| X         | XINGGAO LIU ET AL.: "Operation Cost<br>Optimization of Heat Integrated<br>Distillation Columns"<br>PROCEEDINGS OF THE 6TH WORLDS CONGRESS ON<br>INTELLIGENT CONTROL AND AUTOMATION,<br>June 2006 (2006-06), XP002478147<br>Dalian, China<br>page 1866<br>page 1868<br>figure 1; table 1 | 1-11                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

|                                                                                                                                                                                         |                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br><br>25 April 2008                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br><br>15/05/2008 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Cubas Alcaraz, Jose                        |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/000356

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | EP 1 332 781 A (UNIV DELFT TECH [NL])<br>6 August 2003 (2003-08-06)<br>cited in the application<br>claim 1                                                                 | 9                     |
| X         | EP 0 010 253 A (UNIV UTAH [US])<br>30 April 1980 (1980-04-30)<br>cited in the application<br>claim 1; figure 4                                                             | 9                     |
| A         | US 5 035 776 A (KNAPP JEFFREY P [US])<br>30 July 1991 (1991-07-30)<br>claim 1; figure 1                                                                                    | 5,6,11                |
| A         | US 2007/000769 A1 (BROWN CHRISTOPHER J [US]) 4 January 2007 (2007-01-04)<br>paragraph [0022]<br>paragraph [0043] - paragraph [0044]<br>paragraph [0069] - paragraph [0070] | 8,11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/000356

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1332781                                | A  | 06-08-2003          | AT 327810 T                | 15-06-2006          |
|                                           |    |                     | CA 2474061 A1              | 31-07-2003          |
|                                           |    |                     | DE 60305650 T2             | 22-02-2007          |
|                                           |    |                     | ES 2265563 T3              | 16-02-2007          |
|                                           |    |                     | JP 2005515059 T            | 26-05-2005          |
|                                           |    |                     | WO 03061802 A1             | 31-07-2003          |
|                                           |    |                     | NL 1022444 C1              | 28-07-2003          |
|                                           |    |                     | US 2005121303 A1           | 09-06-2005          |
| EP 0010253                                | A  | 30-04-1980          | CA 1137440 A1              | 14-12-1982          |
|                                           |    |                     | DE 2961269 D1              | 14-01-1982          |
|                                           |    |                     | JP 55054002 A              | 21-04-1980          |
|                                           |    |                     | US 4234391 A               | 18-11-1980          |
| US 5035776                                | A  | 30-07-1991          | NONE                       |                     |
| US 2007000769                             | A1 | 04-01-2007          | NONE                       |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/000356

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D3/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01D C12P

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

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

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | FENG JAING ET AL.: "Design and Control of HIDIC"<br>SICE-ICASE INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE,<br>Oktober 2006 (2006-10), Seiten 5727-5730,<br>XP002478146<br>Busan, Korea<br>Seite 5727; Abbildungen 1,2                                                                                      | 1-11               |
| X          | XINGGAO LIU ET AL.: "Operation Cost<br>Optimization of Heat Integrated<br>Distillation Columns"<br>PROCEEDINGS OF THE 6TH WORLDS CONGRESS ON<br>INTELLIGENT CONTROL AND AUTOMATION,<br>Juni 2006 (2006-06), XP002478147<br>Dalian, China<br>Seite 1866<br>Seite 1868<br>Abbildung 1; Tabelle 1 | 1-11               |

-/--



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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/05/2008

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

Cubas Alcaraz, Jose

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/000356

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | EP 1 332 781 A (UNIV DELFT TECH [NL])<br>6. August 2003 (2003-08-06)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Anspruch 1<br>-----                                              | 9                  |
| X          | EP 0 010 253 A (UNIV UTAH [US])<br>30. April 1980 (1980-04-30)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Anspruch 1; Abbildung 4<br>-----                                       | 9                  |
| A          | US 5 035 776 A (KNAPP JEFFREY P [US])<br>30. Juli 1991 (1991-07-30)<br>Anspruch 1; Abbildung 1<br>-----                                                              | 5,6,11             |
| A          | US 2007/000769 A1 (BROWN CHRISTOPHER J [US]) 4. Januar 2007 (2007-01-04)<br>Absatz [0022]<br>Absatz [0043] - Absatz [0044]<br>Absatz [0069] - Absatz [0070]<br>----- | 8,11               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/000356

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |               | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| EP 1332781                                         | A  | 06-08-2003                    | AT                                | 327810 T      | 15-06-2006                    |
|                                                    |    |                               | CA                                | 2474061 A1    | 31-07-2003                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 60305650 T2   | 22-02-2007                    |
|                                                    |    |                               | ES                                | 2265563 T3    | 16-02-2007                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2005515059 T  | 26-05-2005                    |
|                                                    |    |                               | WO                                | 03061802 A1   | 31-07-2003                    |
|                                                    |    |                               | NL                                | 1022444 C1    | 28-07-2003                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2005121303 A1 | 09-06-2005                    |
| EP 0010253                                         | A  | 30-04-1980                    | CA                                | 1137440 A1    | 14-12-1982                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 2961269 D1    | 14-01-1982                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 55054002 A    | 21-04-1980                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 4234391 A     | 18-11-1980                    |
| US 5035776                                         | A  | 30-07-1991                    | KEINE                             |               |                               |
| US 2007000769                                      | A1 | 04-01-2007                    | KEINE                             |               |                               |