

(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

17. August 2017 (17.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/137149 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 4/00 (2006.01) F23C 15/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/000114

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Januar 2017 (31.01.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 001 349.4

8. Februar 2016 (08.02.2016)

DE

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder : BÜCHNER, Horst [DE/DE]; Dahlienweg 1,
98617 Meiningen (DE).

(74) Anwalt: PETERSEN, Frank; Mannheimer Straße 46,
76131 Karlsruhe (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, DE, DJ, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST,
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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

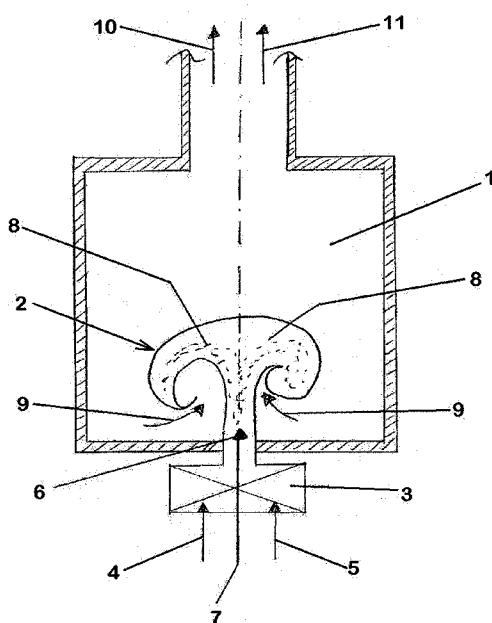
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PROCESS FOR THERMAL MATERIAL TREATMENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR THERMISCHEN MATERIALBEHANDLUNG

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to a process for thermal treatment or synthesis of a raw material in a fling pyrolysis reactor having at least one burner which produces at least one flame that burns into a combustion space. The reactor also has elements for introducing the raw material directly into the flame and elements for depositing a product produced from the raw material in the flame out of the flame and/or the offgas flow of the flame. In order to overcome disadvantages in the known process, which especially include low product generation rates, and in some cases burnt or soiled or sintered particles in the product produced, it is suggested that the flame be made to burn in a periodically non-steady state, with oscillation and formation of annular vortices, since they thus have a greater volume with homogeneous and overall lower temperatures in axial and radial direction that have simultaneously been made more uniform over this volume. With these measures, the problems mentioned can be overcome.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung bzw. Synthese eines Rohstoffes in einem Flammenpyrolyse-Reaktor, der mindestens einen Brenner aufweist, der wenigstens eine Flamme erzeugt, die in einen Brennraum hinein brennt. Der Reaktor weist außerdem Elemente zur Einbringung des Rohstoffes unmittelbar in die Flamme auf und Elemente, um ein in der Flamme aus dem Rohstoff erzeugtes Produkt aus der Flamme und/oder der Abgasströmung der Flamme abzuschneiden. Um Nachteile bei dem bekannten Verfahren zu überwinden, wozu insbesondere geringe Produkterzeugungsraten, ggf. verbrannte oder

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



verschmutzte oder zusammengesinterte Partikel im erzeugten Produkt zählen wird vorgeschlagen, dass die Flamme dazu gebracht wird, periodisch-instationär, schwingend unter Ringwirbelbildung zu brennen, da sie so ein größeres Volumen bei gleichzeitig über dieses vergleichmäßigte, homogene und insgesamt niedrigere Temperaturen in axialer und radialer Richtung besitzt. Mit diesen Maßnahmen können die genannten Probleme überwunden werden.

5

Verfahren zur thermischen Materialbehandlung

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung eines Rohstoffes in einem Flammenpyrolyse-Reaktor, der mindestens einen Brenner aufweist, welcher wenigstens eine Flamme erzeugt, die in eine Brennkammer hinein brennt, sowie Elemente zur Einbringung des Rohstoffes in die wenigstens eine Flamme und Elemente zur Abscheidung
15 eines aus dem Rohstoff erzeugten Produktes aus der wenigstens eine Flamme oder einer Abgasströmung der wenigstens eine Flamme.

Ein solches Verfahren dient zur thermischen Behandlung bzw. zur thermischen Synthese von insbesondere feinteiligen Partikeln als Produkt,
20 wobei der Rohstoff insbesondere als feinteilige Partikel oder als Edukt zur Bildung der Partikel in eine Flamme eingebracht wird und dort in mindestens einer Flamme und/oder in dem aus dem Flammenabgas und ggf. zusätzlich zugeführten Gasströmen erzeugten Heißgasstrom thermisch behandelt wird und die behandelten bzw. gebildeten Partikel
25 anschließend aus der Flamme oder vom Heißgasstrom abgetrennt werden.

Zur Herstellung von feinteiligen Pulvern haben sich verschiedene Herstellungsverfahren etabliert. Bekannt ist, dass sich zur Erzeugung von
30 feinteiligen Pulverwerkstoffen beispielsweise Sprühtrocknungs- bzw. Sprühpyrolyseverfahren eignen.

Die Sprühtrocknung bzw. die Sprühpyrolyse gehören zu den Aerosolverfahren, die durch Versprühen von Lösungen, Suspensionen
35 oder Dispersionen in einen durch unterschiedliche Art und Weise erhitzten

Reaktionsraum sowie die Bildung und Abscheidung von Feststoff-Partikeln gekennzeichnet sind.

5 Im Gegensatz zur Sprühtrocknung mit typischen Heißgastemperaturen von weniger als 300 °C findet bei der Sprühpyrolyse meist zusätzlich die thermische Zersetzung der verwendeten Rohstoffe bzw. Edukte, die auch als Präkursoren bezeichnet werden, sowie die Neubildung von Stoffen z. B. in der Form von Oxiden oder Mischoxiden statt.

10 Durch Unterschiede in der Wärmeerzeugung und -übertragung, in der Zuführung von Energie und Rohstoff, in der Art der Aerosolerzeugung und der Art der Partikelabscheidung gibt es eine Vielzahl von Verfahrensvarianten, die auch durch verschiedene Reaktor-Bauarten gekennzeichnet sind.

15 Bekannt ist dabei, dass die Art des Herstellungsverfahrens signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften eines resultierenden Produktes hat. Trotz chemischer Identität können sich die physikalisch, chemischen und mineralogischen Eigenschaften von Produktpartikeln gravierend unterscheiden, die mit unterschiedlichen Herstellungsverfahren erzeugt wurden.

20 Bei Sprühreaktionsverfahren werden oft Mischungen von gelösten Rohstoffen bzw. Edukten in einen heißen Reaktionsraum oder eine Flamme gesprüht. Verfahren dieses Typs sind beispielsweise in DE-38 40 316 oder der DE-39 16 643 beschrieben.

30 Die DE-43 07 333 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Metalloxidpulvern durch Flammensprühpyrolyse, wobei man zunächst eine wässrige Lösung der Metallverbindungen in einer organischen Phase dispergiert und dann die so gebildete Emulsion durch Einsprühen in eine Brennerflamme der Sprühpyrolyse unterzieht.

35 Als Nachteil solcher Flammenpyrolyseverfahren ist bekannt, dass eine Flammentemperatur sehr hoch sein kann, zumeist größer als 1.700 °C,

und dass die Flamme oft erhebliche, lokale Temperaturunterschiede aufweist.

5 Wird ein Rohstoff in eine solche Flamme eingesprüht, wird dieser zum einen sehr inhomogen thermisch behandelt, zum anderen besteht durch die sehr hohen Flammentemperaturen eine erhebliche Gefahr von Aggregation der sich bildenden Produktpartikel.

10 Bei den bisherigen in der Literatur als Flammenpyrolyse bezeichneten Verfahren zur thermischen Materialbehandlung/Materialsynthese wird der Rohstoff (Edukt) also in eine Flamme eingebracht und dort thermisch behandelt. Hierbei wird der Rohstoff insbesondere auch thermisch zersetzt und es findet auch die Neubildung von Stoffen in Form von Oxiden oder Mischoxiden statt.

15 Die bekannten Verfahren weisen erhebliche Nachteile auf, die sich in einer begrenzten Einsetzbarkeit sowie auch in begrenzter Qualität der damit erzeugten Produkte widerspiegeln und die nachfolgend beschrieben werden:

20 Zunächst einmal werden beim Stand der Technik zumeist Diffusionsflammen eingesetzt, da diese in Hinblick auf die Betriebssicherheit des Flammenpyrolyse-Reaktors eine stabilere und sicherere Verbrennung gewährleisten als Vormischflammen. Bei den
25 genannten Diffusionsflammen wird der Brennstoff räumlich getrennt von der Verbrennungsluft in eine Brennkammer eingebracht und erst dort kommt es zu einer Vermischung des Brennstoffes mit der Verbrennungsluft.

30 Unter Brennstoff versteht man z.B. Brenngase wie Erdgas, Methan, Wasserstoff oder Flüssigbrennstoffe wie Alkohol, etc. Unter Verbrennungsluft wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung allgemein ein Oxidationsmittel verstanden, das den für die Verbrennung benötigten Sauerstoff bereitstellt. Außer Luft gehört hierzu beispielsweise auch reiner
35 Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherter Luft etc.

Durch die angesprochene Art der Zuführung von Brennstoff und Verbrennungsluft zur Brennkammer in getrennten Leitungen gibt es in einer so entstehenden Flamme in der Brennkammer keine homogenen, einheitlichen Mischungsverhältnisse von Brennstoff und Verbrennungsluft über die Flammenfront. Vielmehr erfolgt die Verbrennung des Brennstoffes in undefinierten und örtlich stark variierenden Mischungsverhältnissen mit der Verbrennungsluft, üblicherweise charakterisiert durch die sogenannte „lokale Luftzahl“. Genau hieraus resultieren dann aber auch starke Variationen der beim Brennstoff-Abbrand entstehenden Verbrennungstemperaturen, welche die Bedingungen für die thermische Materialbehandlung in der (Diffusions-)Flamme bestimmen:

Ist lokal Brennstoff mit viel Verbrennungsluft vermischt, d.h. es liegt eine hohe lokale Luftzahl der Verbrennung vor, so resultieren daraus niedrige lokale Verbrennungstemperaturen.

In Gebieten des Mischungsraumes, in denen Brennstoff stöchiometrisch mit Verbrennungsluft vermischt ist, herrschen die höchsten Temperaturen vor, die bis zu 1.800 °C betragen können.

Gleichzeitig gibt es Mischungsgebiete, in welchen der Brennstoff lokal keine ausreichende Verbrennungsluft zur Verfügung hat, so dass hier lokal eine fette, brennstoffreiche Verbrennung vorliegt. In diesen Gebieten nehmen die Verbrennungstemperaturen auch nur niedrigere Werte an.

Man hat also insgesamt gesehen eine ungleichmäßige Temperaturverteilung in der Flamme.

In Bereichen der fetten Verbrennung werden aber auch unerwünschte Begleiterscheinungen einer unvollständigen Verbrennung beobachtet, wie die Entstehung von CO, Ruß, Restkohlenwasserstoffe etc., die zu einer Verunreinigung des erzeugten Produktes führen können.

Zusammenfassend bedeutet dies für eine thermische Materialbehandlung mittels Flammenpyrolyse nach dem beschriebenen heutigen Stand der Technik eine stark ungleichförmige Behandlung des eingebrachten Rohstoffes und daraus resultierend stark inhomogene Eigenschaften des erzeugten Produktes, da - in Abhängigkeit von der Stromlinie, auf welcher
5 ein Rohstoffpartikel durch die Flamme transportiert wird – ein solches Partikel erheblich unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt sein kann und sich daher auch beim behandelten Partikel unterschiedliche Produkteigenschaften einstellen können.

10

So können z.B. Rohstoffpartikel, die den höchsten im Temperaturfeld auftretenden Verbrennungstemperaturen ausgesetzt waren, auch zerstört werden oder es setzten bei einigen Partikeln bei sehr hohen lokalen Flammentemperaturen auch Sintererscheinungen ein. Ein derartiges
15 Zusammenbacken der erzeugten Produktpartikel ist ebenfalls nicht erwünscht.

Außerdem sind bei einer Flammenpyrolyse nach dem Stand der Technik die Verweilzeiten des zu behandelnden Rohstoffes in der Flammenfront sehr kurz, etwa im Bereich weniger Millisekunden, da die eigentlich aktive
20 Flammenfrontdicke sehr gering ist und nur in der Größenordnung von etwa 1-2 Millimeter ist.

Letzteres geht einher mit stark limitierten Aufgaberaten für den zu
25 behandelnden Rohstoff und damit der pro Zeiteinheit erzeugten Produktmenge. Dabei ist nämlich auch das begrenzte Flammenvolumen zu berücksichtigen, in welches der Rohstoff eingebracht werden kann.

Auch die Verwendung von Vormischflammen verbessert die Qualität der
30 erzeugten Produkte nur geringfügig.

Bei Vormischflammen werden Brennstoff und Verbrennungsluft bereits vor der Flamme und vor dem Brennraum miteinander molekular vermischt, so dass in der Flamme ein homogenes Mischungsfeld und damit auch ein
35 homogenes Temperaturfeld zur Materialbehandlung darin erzeugt werden.

Da aber auch hier insbesondere die Verweilzeit des Rohstoffes in der eigentlich aktiven Hochtemperaturzone der Flammenfront wie bei Diffusionsflammen auf wenige Millisekunden beschränkt bleibt und die Erzeugungsraten für das Produkt aufgrund des ebenfalls nur begrenzten Flammenvolumens, in welches ein Rohstoff eingedüst werden kann, auch nur sehr niedrig sind, hat dieses Vorgehen nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt.

Ein weiterer, erheblicher Nachteil beim Einsatz von Vormischflammen besteht darin, dass diese Flammen nur in sehr engen Konzentrationsverhältnissen von Brenngas und Verbrennungsluft betrieben werden können. Diese Konzentrationsverhältnisse sind charakterisiert durch die Luftzahl der Vormischung oder die Zündgrenzen. Insbesondere relativ niedrige Materialbehandlungstemperaturen, beispielsweise unterhalb 1.200 °C, bevorzugt unterhalb 1.000 °C sind nicht erzielbar, da die hierfür benötigten Vormischflammen bei einer zu starken Abmagerung, d.h. bei einer zu niedrigen Brennstoffkonzentration und zu hohen Luftzahlen der Vormischung, schlagartig verlöschen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Flammenpyrolyse wie beschrieben dahingehend weiterzuentwickeln, dass die aufgeführten Beschränkungen überwunden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die für die Flammenpyrolyse genutzte Flamme periodisch-instationär schwingend brennt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die bisher für die Sprühpyrolyse verwendeten Flammen immer im Mittel stationär brennende, schwingungsfreie Flamme waren.

Im Gegensatz zu diesen haben die jetzt erfindungsgemäß vorgesehenen schwingenden Flammen deutlich breitere Luftzahl-Betriebsbereiche bzw. höhere zulässige Luftzahlen der Vormischung (Hysterese), wodurch insbesondere deutlich niedrigere Flammentemperaturen und somit die

gewünschten, niedrigeren Materialbehandlungstemperatur z.B. zur Vermeidung von Sintererscheinungen im Produkt erreicht werden können.

Auf der anderen Seite sind beim Einsatz schwingender Flammen bei Wahl
5 stöchiometrischer Brenngas-/Luft-Mischungs-Verhältnisse (Luftzahl=1 [/])
auf Wunsch ebenso hohe Verbrennungstemperaturen realisierbar wie bei stationären, schwingungsfrei brennenden Flammen.

Durch die Erfindung lassen sich dabei durch Einstellung der
10 Zusammensetzung des Rohstoffs oder der Rohstoffmischung in gelöster, dispergierter oder fester Form mit definiertem Stöchiometrieverhältnis gezielt feinteilige Partikel beispielsweise in Form von Karbiden, Nitriden, einfachen Oxiden, komplexen Mischoxiden, Oxiden mit Dotierungen, Mischungen aus Oxiden oder beschichtete Partikel erzeugen. Die
15 Herstellung von sonst schwierig herstellbaren, thermodynamisch metastabilen Phasen und/oder Hochtemperatur-Modifikationen ist somit in einem sicheren Betrieb möglich und es ergeben sich zusätzliche Steuermöglichkeiten, beispielsweise über die Art der Rohstoffe und/oder deren Zusammensetzung

20 Es ist zwar aus DE-101 09 892 ein Verfahren und ein thermischer Reaktor, ein sogenannter Pulsationsreaktor, zur Herstellung von Partikeln bekannt, bei dem sich das angewendete Verfahren von anderen Verfahren grundsätzlich dadurch unterscheidet, dass ein pulsierender Heißgasstrom
25 erzeugt wird. In diesen wird dann eine Rohstoffmischung eingebracht, wobei diese Rohstoffmischung durch eine thermoschockartige Zersetzungsreaktion umgewandelt und in oxidische Partikel überführt wird. In diesem Verfahren resultiert ein deutlich erhöhter Wärmeübergang aus hohen Strömungsturbulenzen, die durch eine pulsierende
30 Verbrennung bedingt sind. Dieser erhöhte Wärmeübergang ist entscheidend für den Ablauf der Phasenreaktion im Material des eingesetzten Rohstoffes, für einen vollständigen Umsatz innerhalb kurzer Verweilzeiten im Millisekundenbereich und führt zu einem deutlich erhöhten spezifischen Materialdurchsatz im Vergleich zu den oben
35 eingangs genannten Verfahren.

Weitere Beispiele für Verfahren mittels der Pulsationsreaktoren-Technologie für andere Stoffgruppen sind aus der WO-2006 076964, DE-10 2006 046 805, DE-10 2006 046 806 bzw. der DE-10 2006 046 806
5 bekannt.

All diesen Verfahren in sogenannten Pulsationsreaktoren ist dabei gemein, dass das in ihnen benutzte pulsierende Heißgas über eine flammenlose Verbrennung erzeugt wird, das heißt, es findet keine Verbrennung eines
10 Brenngases mit Verbrennungsluft in sichtbarer Form in einer optisch wahrnehmbaren Flamme statt. Vielmehr liegt in den Brennkammern der beschriebenen Pulsationsreaktoren zu keinem Zeitpunkt eine diskrete Flammenfront vor, welche ein Frischgemisch von Abgas trennt und durch eine ausgeprägte Leuchtzone charakterisiert ist. Vielmehr erfolgt durch
15 die periodische Aufgabe des Brenngases und der anschließenden Zündung eine periodische, explosionsartige Verbrennung ohne Flammenausbildung.

Das Prinzip dieser vorbekannten Reaktoren gleicht somit einem akustischen Hohlraumresonator, der aus einer Brennkammer, einem
20 Resonanzrohr (das einen gegenüber der Brennkammer deutlich verminderten Strömungsquerschnitt aufweist) und einem Zyklon bzw. Filter zur Pulverabscheidung besteht. Die Brennkammer weist bei diesem vorbekannten Verfahren einen Boden auf, der mit einem oder mehreren Ventilen zum Eintritt von Brenngasen ausgestattet ist. Der Vorgang des
25 Schließens und Öffnens dieser Ventile erfolgt selbstregelnd-periodisch.

Ein bekannter Nachteil dieser vorbekannten Verfahren mittels Pulsationsreaktor ist, dass die Frequenz der pulsierenden Heißgasströmung nicht direkt beeinflusst bzw. eingestellt werden kann,
30 da es sich um ein selbstregelndes System handelt. Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Frequenz der pulsierenden Heißgasströmung sind die Geometrie des Reaktors (Helmholz-Resonator) sowie die Prozesstemperatur. Die Geometrie des Reaktors ist feststehend. Indirekt kann entsprechend die Frequenz über die Prozesstemperatur variiert
35 werden, wobei diese im technischen Betrieb durch die notwendige

Behandlungstemperatur im Wesentlichen vorgegeben und damit nicht frei variabel ist. De facto kann die Frequenz der pulsierenden Heißgasströmung in diesen aufgeführten Verfahren also nicht eingestellt werden. Da jedoch gerade dieser pulsierende Heißgasstrom die besonderen Reaktionsbedingungen im Reaktor erzeugt, reduziert die nicht variierbare Frequenz der pulsierenden Heißgasströmung die Leistungstärke eines solchen Reaktors bzw. eines solchen Verfahrens.

Es ist also ein weiterer Nachteil der bekannten Pulsationsreaktoren, dass die Frequenz und die Amplitude der pulsierenden Gasströmung nicht unabhängig voneinander einstellbar sind.

Frequenz und Amplitude des pulsierenden Gasstroms sind wesentliche Einstellfaktoren insbesondere für die Reaktions- und Phasenbildungsmechanismen bei der Stoffumwandlung bzw. bei der Phasenbildung. Können also Frequenz und Amplitude nicht separat voneinander eingestellt werden, stellt dies eine Limitierung in den Prozessparametern dar, woraus eine Einschränkung in der möglichen Stoffbehandlung resultiert.

Im Gegensatz hierzu können bei einem erfindungsgemäßen Verfahren durch eine gezielte Initiierung der oben beschriebenen Verbrennungsinstabilitäten in einer Vorrichtung für die Flammenpyrolyse diese genutzt werden, um bei einem geeigneten Brenner beispielsweise eine selbsterregt schwingende Flamme zu erzeugen.

Zum Hintergrund der Erfindung sei erläutert, dass die weitaus größte Zahl aller technischen oder industriellen Feuerungsanlagen und Verbrennungssysteme so ausgelegt und auch so betrieben werden, dass der Verbrennungsprozess im Mittel zeitlich-konstant abläuft. Lediglich geringe turbulente Schwankungen werden geduldet, deren Größe mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die mittleren Größen des Verbrennungsprozesses wie z.B. mittlere Strömungsgeschwindigkeit, mittlere Temperatur der Flamme oder der Abgasströmung, mittlerer statischer Druck in der Brennkammer, etc.

Dies bedeutet also auch für die übliche, mit stationär brennenden
Flammen betriebene Flammenpyrolyse, dass der Umsatz des eingesetzten
Brennstoffes zeitlich kontinuierlich erfolgt und - als Folge hiervon - auch
5 die Wärmefreisetzung aus dem Verbrennungsprozess sowie der
Massenstrom an anfallendem Abgas d.h. den Verbrennungsprodukten, für
eine feste Brennereinstellung zeitlich konstante Werte aufweisen.

Abweichend hiervon treten bei üblichen industriellen Feuerungsanlagen
10 mitunter unerwünschte Phänomene bzw. „Abnormitäten“ auf, die in der
Literatur als Flammenschwingungen, selbsterregte Verbrennungs-
instabilitäten oder thermo-akustische Schwingungen bezeichnet werden
/1,2/. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass der zunächst stationäre,
d.h. zeitlich-konstante Verbrennungsprozess in der Flamme beim
15 Erreichen einer Stabilitätsgrenze plötzlich umschlägt in einen zeitlich-
periodischen, schwingenden Verbrennungsprozess mit einer oder
mehreren schwingenden, periodisch-instationären und oszillierenden
Flamme(n). Einhergehend mit dieser Änderung werden auch die
Wärmefreisetzungsraten der Flamme(n) und somit die thermische
20 Feuerungsleistung der Verbrennungsanlage sowie die Abgasströmung in
und aus der Brennkammer sowie der statische Druck in der Brennkammer
selbst periodisch-instationär, d.h. schwingend.

Statt jetzt für das erfindungsgemäße Verfahren nur eine selbsterregte
25 Entstehung von Flammenschwingungen anzustreben, besteht alternativ
auch die Möglichkeit, die für die Flammenpyrolyse genutzte Flamme
gezielt in periodische Schwingungen zu versetzen, z.B. indem der
Massenstrom des Brennstoff/Luft-Gemisches insbesondere im Falle einer
Vormisch-Verbrennung oder der Massenstrom der Verbrennungsluft
30 insbesondere im Falle einer Diffusionsverbrennung periodisch mit
einstellbarer Frequenz und Amplitude zeitlich periodisch moduliert
werden.

Durch eine entsprechende schwingende Versorgung der Flamme mit
35 einem zeitlich periodisch modulierten Brennstoff/Luft-Gemisch oder mit

einer zeitlich periodisch modulierten Strömung von Verbrennungsluft wird die für die Flammenpyrolyse genutzte Flamme also fremderregt in Schwingungen versetzt und so können Frequenz und Amplitude gezielt eingestellt und damit die Nachteile für eine Materialbehandlung im Vergleich mit einer stationären, nicht schwingenden Flamme vermieden werden, wie sie oben diskutiert wurden. Alternativ kann für eine Zwangserregung auch eine periodische Modulation des statischen Druckes in der Brennkammer vorgesehen sein.

Ein bekannter weiterer Nachteil der Pulsationsreaktor-Verfahren ist auch, dass die extrem kurzen Verweilzeiten im Pulsationsreaktor bei einigen Stoffsystemen für die vollständige Umsetzung in die gewünschte Oxidphase oder Modifikation nicht ausreichend ist. Zum Erreichen von Mischoxidphasen oder Hochtemperaturmodifikation sind häufig lange Verweilzeiten und/oder hohe Prozesstemperaturen erforderlich. Für einige Fälle kann dies am Pulsationsreaktor durch eine konstruktive Verlängerung der Verweilzeit realisiert werden, wie dies beispielsweise in der EP 1 927 394 dargestellt ist. Diese Lösung ist jedoch konstruktiv aufwendig und nicht für alle Stoffsysteme zielführend.

Um dies zu überwinden wird für ein erfindungsgemäßes Verfahren vorgeschlagen, dass eine Verweilzeit des Rohstoffes in der schwingenden Flamme zwischen 1 Millisekunde und 190 Millisekunden beträgt, wobei außerdem eine Verweilzeit des Rohstoffes in der schwingenden oder nicht-schwingenden Heißgasströmung hinter der Flamme, die aus abreagierten ausgebrannten Flammenabgasen entsteht, größer als 2 Sekunden ist. Die Verweilzeiten lassen sich durch einen Fachmann leicht aus (mittlerer) Strömungsgeschwindigkeit, Ausdehnung der Flamme etc. bestimmen.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren kommen unterschiedliche anorganische und/oder organische Stoffe für die Herstellung der Partikel in Betracht. Die Rohstoffe können dabei in fester Form oder in Form einer Rohstofflösung, Rohstoffdispersion oder Rohstoffsuspension dem Reaktor, zum Beispiel durch feines Zerstäuben, zugeführt werden. Besonders

feinteilige Partikel werden bei dem Verfahren beispielsweise erhalten, wenn eine Rohstoffmischung bestehend aus metallorganischen Verbindungen und organischen Lösungsmitteln eingesetzt wird. Besonders sphärische Partikel werden erhalten, wenn eine Emulsion oder Dispersion
5 aus der Rohstoffmischung und mindestens einer damit nicht mischbaren Phase hergestellt und in den Pulsationsreaktor aufgegeben wird.

Besonders problematisch war diesbezüglich bisher eine Situation, bei der Edukte bestehend aus hochkalorischen Rohstoffmischungen mit hohem
10 Heizwert behandelt werden sollen.

Als hochkalorische Rohstoffmischungen sollen hierbei Rohstoffmischungen verstanden werden, die einen unteren Heizwert von mehr als 4 MJ/kg beinhalten. Erdöl besitzt beispielsweise einen Heizwert von ca. 43 MJ/kg.
15 Der (untere) Heizwert ist dabei die bei einer Verbrennung maximal nutzbare Wärmemenge, bei der es nicht zu einer Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes kommt, bezogen auf die Menge des eingesetzten Brennstoffs. Bei Einsatz solcher hochkalorischen Komponenten in einen Sauerstoff enthaltenden Heißgasstrom muss
20 zwingend sichergestellt werden, dass diese kalorischen Komponenten sicher und weitgehend vollständig oxidieren bzw. verbrennen. Erfolgt dies nicht, kann sich ein hochexplosives Heißgas bilden. Entzündet sich dies spontan in nachfolgenden Anlagenteilen oder gar abgasseitig außerhalb des Reaktors, so stellt dies ein erhebliches Sicherheitsrisiko für Anlage
25 und Betriebspersonal dar.

Da in den bekannten Pulsationsreaktor-Verfahren die Rohstoffkomponenten lediglich in einen pulsierenden, durch eine flammenlose Verbrennung erzeugten Heißgasstrom aufgegeben werden, ist
30 insbesondere bei hohen kalorischen Anteilen bzw. bei schwer entzündlichen Komponenten eine erhebliche Gefahr, dass die Rohstoffkomponenten tatsächlich erst an konstruktiv nicht dafür vorgesehenen Reaktorstellen unter starker Wärmefreisetzung und hohem Temperaturanstieg vollständig oxidieren.

Da erfindungsgemäß diese Rohstoffmischungen in die Flamme eingebracht werden, wo sie (ab)reagieren, ist diese Gefahr gebannt. Es ist somit – wie oben erläutert – zwar bekannt, dass Rohstoffe in Reaktoren eingebracht werden, in denen eine schwingende Verbrennung betrieben
5 wird. Allerdings wird bei diesen vorbekannten Verfahren der Rohstoff erst in das heiße, ab- bzw. ausgebrannte Abgas der Flamme eingebracht.

Dies ist mit dem hier erfindungsgemäß weiterentwickelten Verfahren, bei dem Rohstoff in die aktive schwingende Flamme, in welcher Brennstoff
10 und Verbrennungsluft miteinander unter Freisetzung der chemisch gebundenen Energie des Brennstoffes in der Reaktionszone der Flamme umgesetzt werden, nicht vergleichbar. Die genannte Reaktionszone und ihre Abmessungen sind dabei optisch als Leuchtzone gut zu erkennen und zu bestimmen.

15 Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung feinteiliger Pulverwerkstoffe wird zunächst eine Rohstoffmischung bereitgestellt oder erzeugt. Dazu wird aus Edukten eine Rohstoffmischung hergestellt, die zumindest alle Bestandteile der zu bildenden festen
20 Partikel beinhaltet. Für den Spezialfall, dass nur ein Edukt benötigt wird, findet im Folgenden dennoch der Begriff Präkursorenmischung Anwendung.

Die aus den Rohstoffkomponenten (Edukten) gebildete Rohstoffmischung
25 kann dabei sowohl als Feststoff, beispielsweise in Form eines feinteiligen Pulvers oder Pulvermischung, in Form einer Lösung, einer Suspension, einer Dispersion bzw. Emulsion, eines Gels, als Gas oder Dampf vorliegen. Es hat sich herausgestellt, dass bei einer Verwendung von flüssigen Rohstoffmischungen, wie Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen,
30 besonders sphärische Partikel resultieren.

Als Edukte kommen anorganische und/oder organische Stoffe wie beispielsweise Nitrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Carboxylate, Alkoholate, Acetate, Oxalate, Citrate, Halogenide, Sulfate,
35 metallorganische Verbindungen, Hydroxide und/oder Oxide oder

Kombinationen dieser Stoffe in Betracht. In einer bevorzugten Ausführung werden diese in anorganischen und/oder organischen Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert werden. Vorzugsweise werden Mischnitratlösungen eingesetzt, welche die entsprechenden Elemente im erforderlichen
5 stöchiometrischen Verhältnis enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Rohstoffmischung also mindestens eine organische und/oder anorganische kalorische Komponente als Edukt. Mit kalorischem Edukt ist eine Komponente
10 gemeint, die im thermischen Prozess Energie freisetzt, beispielsweise organische Lösungsmittel, metallorganische Verbindungen usw.

Durch einen ein- oder mehrstufigen nasschemischen Zwischenschritt kann die Rohstoffmischung so konditioniert werden, dass sich eine spezifische
15 Partikelform oder Größe im thermischen Prozess, zum Beispiel eine besonders enge Kornverteilung der Partikel, einstellt. Für den nasschemischen Zwischenschritt können bekannte Methoden wie beispielsweise Co-Fällung oder Hydroxidfällung angewandt werden.

20 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird die Rohstoffmischung in Form einer Emulsion ausgebildet. Unter einer Emulsion ist ein fein verteiltes Gemenge zweier verschiedener, normalerweise nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten ohne sichtbare Entmischung zu verstehen. Die Emulsion wird dabei auf dem Fachmann bekannte Weise,
25 gegebenenfalls mit typischen Hilfsstoffen wie Emulgatoren und Tensiden, erzeugt. Wird eine Präkursorenmischung in einen Heißgasstrom eingedüst, ist die resultierende Tröpfchengrößenverteilung zunächst von den Düsenparametern bzw. weiteren prozesstechnischen Parametern bestimmt. Bei der Zuführung einer Emulsion in einen pulsierenden
30 Heißgasstrom zum Beispiel durch Einsprühen bzw. durch feines Zerstäuben mittels einer Düse bildet sich hingegen eine vordefinierte Tröpfchengrößenverteilung aus, die im Wesentlichen durch die Art und die Eigenschaften der Emulsion definiert ist. Die sonst beim Einsprühen entscheidenden Einflussgrößen wie Art der Düse, die Sprühparameter
35 bzw. der prozesstechnischen Parameter treten in den Hintergrund zu

Gunsten der eingestellten Partikelgröße der Emulsion bzw. Dispersion. Darüber kann folglich die Partikelgröße der resultierenden feinteiligen Pulver eingestellt werden. Es gelingt somit beispielsweise die Erzeugung von sehr sphärischen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser im
5 Bereich 0,1 – 1 µm.

Auch kann durch Zugabe von sogenannten Impfkristallen eine Phasenbildung begünstigt werden, wie dies aus der DE-10 2006 039 462 bekannt ist. Dies setzt jedoch voraus, dass man Impfkristalle in
10 erforderlicher Korngröße und Struktur auch tatsächlich vorliegen hat.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform werden der Rohstoffmischung deshalb Impfkristalle zugegeben. Impfkristalle sind strukturell isotyp mit der Zielphase der herzustellenden feinteiligen Partikel und
15 dienen als Kristallisationskeime, an denen sich Substanz aus zumindest einem Edukt im Heißgasstrom abscheidet. Mit Impfkristallen kann die Phasenbildung beim thermischen Prozess beeinflusst werden und damit die Phasenzusammensetzung der feinteiligen Pulver.

Die genannten Formen der Rohstoffmischung eignen sich zur Aufgabe in den thermischen Reaktor und dort in die erfindungsgemäße schwingende Flamme, beispielsweise durch Einsprühen, Einleiten oder Einblasen. In vorteilhafter Weise kann die Beeinflussung der Partikelgröße neben der Variation von Prozessparametern an einem erfindungsgemäß arbeitenden
20 Reaktor so auch über die gezielte Beeinflussung der Eigenschaften der Präkursorenmischung erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine flüssige Rohstoffmischung beispielsweise in Form einer Lösung oder Suspension
30 durch eine Mehrstoffdüse, besonders bevorzugt durch eine Zweistoffdüse, in die erfindungsgemäße pulsierende Brennerflamme in feinen Tropfen eingesprüht. So kann beispielsweise durch Variation des Düsendurchmessers und/oder der angelegten Druckluft an der beispielsweise als Zweistoffdüse ausgebildeten Düse die Tröpfchengröße beim Eindüsen in
35 Heißgasstrom beeinflusst werden. Zusätzliche Komponenten wie

beispielsweise Tenside können gezielt die Oberflächenspannung der flüssigen Rohstoffmischung beeinflussen. Auch dadurch lässt sich die Tröpfchengröße beim Eindüsen gezielt beeinflussen. Über die Art und Größe der Tröpfchen kann die Partikelgröße maßgeblich mitbestimmt werden.

Die Zuführrichtung (z.B. Einsprührichtung) und der Zuführsort der Rohstoffmischung in der schwingenden Flamme kann Prozessparameter, wie beispielhaft Verweilzeit und Turbulenzgrad sowie das Sprühbild und die Tröpfchengrößenverteilung beeinflussen. Damit stellen die Zuführrichtung und der Zuführsort eine weitere bedeutende Steuergröße für die Parameter der erfindungsgemäßen thermischen Behandlung und den daraus resultierenden Partikeleigenschaften dar. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zuführrichtung weitgehend parallel und richtungsgleich zur Gaszuführung für die Brennerflamme ausgebildet und der Zuführort ist in Strömungsrichtung im unteren Drittel der sich bildenden Brennerflamme angeordnet.

Mit der erfindungsgemäßen Aufgabe der Rohstoffmischung direkt in die schwingende Flamme wird insbesondere bei Präkursorenmischung mit organischem Anteil (z.B. Lösungsmitteln) sichergestellt, dass die organischen Komponenten der aufgegebenen Präkursorenmischung zur Zündung kommen, eine Oxidation dieser Komponenten erfolgt und damit ein gefahrloser Reaktorbetrieb auch mit diesen Komponenten möglich ist.

In den bisher bekannten Verfahren zur pulsierenden (flammlosen) Verbrennung wird die Rohstoffmischung in den pulsierenden, abreagierten Heißgasstrom aufgegeben. Beschrieben wird zwar, dass ein zusätzlicher Brenner nachgelagert der Heißgaserzeugung eingesetzt werden kann, hier jedoch um nachträglich die Prozesstemperatur noch einmal zu erhöhen. Der Einsatz und die Funktion als Stütz- oder Zündbrenner werden nicht beschrieben. Ein zusätzlicher Brenner im pulsierenden Heißgasstrom führt zudem dazu, dass die Eigenschaften dieses Heißgasstroms verändert und dabei insbesondere die Pulsationsstärke reduziert wird. Eine definiert eingestellte und über den ganzen Materialbehandlungsprozess

kontrollierbare Pulsationsstärke ist jedoch eine Einstellgröße für die Produkteigenschaften.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Erzeugung eines
5 pulsierenden Heißgasstroms dementgegen durch die erfindungsgemäße
schwingende Flamme, wobei die Eigenschaften des pulsierenden
Heißgasstroms durch die gezielte Steuerung dieser schwingenden Flamme
eingestellt werden.

10 Die Aufgabe der Rohstoffmischung direkt in die schwingende Flamme
beeinflusst dabei zwar die Eigenschaften der Brennerflamme selbst, so
beispielsweise das Flammenbild oder die Flammenbewegung. Aber über
die Art und Weise der Zuführung der Rohstoffmischung und die
eingestellten Brennerparameter (z.B. Menge Verbrennungsluft,
15 Brenngase, Gasgeschwindigkeiten etc.) können die resultierenden
Flammeneigenschaften und damit die Eigenschaften des resultierenden
pulsierenden Heißgasstroms genau eingestellt werden.

Die Art der Zuführung der Rohstoffmischung in die schwingende Flamme
20 ist also wesentlicher Teil zur Einstellung der Eigenschaften der
Brennerflamme und des daraus nachgeordnet resultierenden
Heißgasstromes. Anders als beim Einsatz nachgelagerter, sekundärer
Brenner werden die so eingestellten Parameter dann nicht durch einen
nachträglichen Verbrennungsprozess negativ beeinflusst.

25 Durch die Aufgabe gas- oder dampfförmiger Rohstoffmischungen können
besonders feinteilige Partikel beispielsweise im Bereich kleiner 100 nm,
bevorzugt im Bereich zwischen 10 - 50 nm, besonders bevorzugt im
Bereich 10 - 30 nm erzeugt werden. Feste oder gelförmige
30 Rohstoffmischung können beispielsweise über ein Fallrohr, gegebenenfalls
kombiniert mit geeigneten Förder- und Dosiervorrichtungen der
erfindungsgemäßen Brennerflamme zudosiert werden.

Insbesondere ist es auch möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
35 hochkalorische Bestandteile in einer Rohstoffmischung zu verwenden.

Werden kalorische und/oder hochkalorische Rohstoffmischungen der pulsierenden Flamme zugeführt, liefert damit die Rohstoffmischung einen wesentlichen Energiebeitrag für die Wärmefreisetzungsrate durch die
5 erfindungsgemäße schwingende Flamme. Der Brenner wird deshalb so gesteuert, dass der gesamte wirksame Energieinhalt, der dem Brenner zugeführt wird (Brennstoff plus Präkursorenmischung), auf die gewünschte Menge eingestellt wird. Liefert also die Rohstoffmischung einen Energieanteil, kann die Menge an Brennstoff (z.B. Erdgas) reduziert
10 werden, beispielsweise genau um den Betrag des Energieinhalts der Rohstoffmischung.

In einer bevorzugten Ausführungsform liefert die Rohstoffmischung eine ausreichende Energiemenge, so dass auf die Zuführung von Brennstoff
15 (z.B. Erdgas) gänzlich verzichtet werden kann. Die Steuerung der Mengen an Brennstoff und Rohstoffmischung erfolgt über bekannte Dosiervorrichtungen und kann entsprechend des gewünschten Betriebszustandes im Verhältnis zueinander, aber auch in der Gesamtmenge variiert werden.

20 Durch die erfindungsgemäße Zuführung der Rohstoffmischung in die schwingende Flamme verlängert sich die Verweilzeit für die thermische Behandlung der Partikel.

25 Bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren mittels Pulsationsreaktor wird der pulsierende Heißgasstrom durch flammlose Verbrennung in einer Brennkammer erzeugt, welche am Brennkammerboden mit Aeroventilen ausgestattet ist, und von dort in einen Reaktionsraum und/oder ein Resonanzrohr geleitet. Die
30 Materialaufgabe erfolgt im Resonanzrohr, also nachgelagert der Brennkammer. Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Materialaufgabe bereits in der Brennkammer direkt in die schwingende Flamme. Damit verlängert sich bei vergleichbarer Anlagengröße die Wegstrecke der Partikel und damit die Verweilzeit bei der thermischen
35 Behandlung.

- Des Weiteren wird vorgeschlagen, dass die bevorzugt einzusetzenden, schwingenden Flammen charakterisiert sind durch das Auftreten periodisch entstehender und abbrennender, großskaliger Ringwirbelstrukturen, die als Toroidalwirbel an den Außenseiten der Flammen entstehen, indem sich diese Außenbereiche aufrollen aus der brennerstoffhaltigen Brennerströmung und bei ihrer Bildung heiße Rauchgase einschließen.
- 10 Durch derartige Ringwirbelstrukturen, die mit der Schwingungsfrequenz der Flamme periodisch entstehen und aus im Wesentlichen ungezündetem Brenngas/Luft-Gemisch bestehen, erhöht sich nämlich das zur Eindüsung des Rohstoffes zur Verfügung stehende Flammenvolumen im Vergleich zu stationär brennenden Flammen gleicher thermischer Leistung erheblich.
- 15 In ein größeres Flammenvolumen kann eine größere Menge Rohstoffmischung, beispielsweise durch feines Einsprühen, pro Zeiteinheit zugeführt werden. Das erhöht den möglichen Materialdurchsatz des Reaktors.
- 20 Gleichzeitig bewirkt das bei der periodischen Bildung der Ringwirbel mit in diese eingeschlossene, abgekühlte Rauchgas eine Absenkung der Verbrennungstemperaturen, die deshalb bei der Verbrennung in schwingenden Flammen mit periodischen Ringwirbelstrukturen deutlich niedrigere Werte annehmen als im Falle stationär brennender Flammen.
- 25 Im Prinzip wird bei der Ringwirbelbildung eine quasi automatische Rauchgasrückführung abgekühlter Rauchgase in die Flamme bewirkt. – Dies ist dem Fachmann grundsätzlich z.B. aus der DE 196 04 384 bekannt, in der es um die Vermeidung derartiger Ringwirbelstrukturen geht.
- 30 Treten in der erfindungsgemäß schwingenden Flamme derartige Ringwirbel auf, ist das resultierende Flammenbild sehr viel homogener und die auftretenden Maximaltemperaturen deutlich niedriger. In vergleichbaren stationären Brennerflammen (ohne Ringwirbel) treten
- 35 typischerweise Temperaturdifferenzen von über 800 °C über der

Flammenfront auf (siehe Diffusionsflammen), in der erfindungsgemäßen Brennerflamme die Temperaturdifferenz hingegen unter 500 °C liegt, bevorzugt unter 300 °C, besonders bevorzugt unter 200 °C. Dieses vergleichsweise sehr homogene Temperaturfeld führt zu einer deutlich
5 homogenen thermische Behandlung der aufgegebenen Präkursorenmischung bzw. der sich daraus bildenden Partikel.

Erfindungsgemäß kann die selbsterregt oder fremderregt schwingende Brennerflamme auch so gesteuert werden, dass die maximale
10 Flammentemperatur unter 1.300 °C, bevorzugt unter 1.000 °C und besonders bevorzugt unter 800 °C liegt. Insbesondere besteht hierzu auch aus verbrennungstechnischer Sicht die Möglichkeit, beispielsweise Wasser in die schwingende Flamme einzudüsen, um so über den eingesprühten Wassermassenstrom die gewünschte Prozesstemperatur
15 der Materialbehandlung in der Flamme definiert einzustellen.

Kommt die Rohstoffmischung oder die daraus gebildeten Partikel mit zu hohen Prozesstemperaturen in Kontakt, besteht die Gefahr, dass sich zumindest eine partielle Schmelzphase ausbildet und dadurch
20 zusammentreffende Partikel hart aggregieren. Harte aggregierte Partikel können kaum dispergiert werden und sind für die meisten Anwendungen unerwünscht. Durch die erfindungsgemäße Möglichkeit zur Reduzierung und Homogenisierung der maximalen Flammentemperatur der schwingenden Flamme durch die genannten Ringwirbelstrukturen im
25 Vergleich zu der in der Literatur beschriebenen Flammenpyrolyse mit stationären Flammen wird die Aggregationsgefahr deutlich reduziert.

Zu guter Letzt bewirkt die Entstehung und Abreaktion periodischer Ringwirbelstrukturen eine erhebliche räumliche Aufweitung der Flamme
30 und damit steigt die mittlere Verweilzeit für die thermische Behandlung des eingedüsten Rohstoffes in der schwingenden Flamme deutlich an. Damit kann die erfindungsgemäße schwingende Flamme so eingestellt werden, dass die aufgegebenen Rohstoffmischung und/oder die sich daraus bildenden Partikel in der Flamme für eine definierte Zeit gehalten
35 werden. Längere Verweilzeit begünstigen die Reaktionsumsetzung bzw. es

können niedrigere Temperaturen bei verlängerter Verweilzeit angewendet werden für eine vergleichbare Reaktionsumsetzung, wodurch die Gefahr harter Aggregationsbildung vermindert wird.

5 Mit diesen Ringwirbeln gelingt die Einstellung von Verweilzeiten des thermisch zu behandelnden Rohstoffes (Materialbehandlungsdauer) in der schwingenden Flamme im Bereich von unter 10 Millisekunden bis 190 Millisekunden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, eine thermisch d.h. temperaturseitig gestufte Materialbehandlung als thermischen Prozess zu
10 etablieren: Zunächst wird das zu behandelnde Material bei hohen Temperaturen (600 °C – 1.500 °C), aber extrem kurzen Verweilzeiten (10 Millisekunden - 190 Millisekunden) in der schwingenden Flamme thermisch behandelt. Werden die gewünschten Materialeigenschaften hierbei bereits erreicht, so wird das Produkt direkt aus der Flamme
15 abgeschieden.

Für den Fall jedoch, dass beispielsweise Restnitratgehalte aufgrund Reste nitrathaltiger Rohstoffkomponenten oder der Kohlenstoffgehalt aufgrund von Resten organischer Rohstoffkomponenten im Produkt noch zu hohe
20 Werte aufweisen, kann das Material in dem aus den pulsierenden Flammenabgasen erzeugten Heißgasstrom stromab der Flamme (beispielsweise auch unter Zumischung von Kühlluft, Reduziergasen, Inertgasen, etc.) mit einstellbaren Materialbehandlungstemperaturen im pulsierenden Heißgasstrom thermisch nachbehandelt werden. Um hier bei
25 den – im Vergleich zu den Flammentemperaturen – typischerweise niedrigeren Nachbehandlungstemperaturen in der Heißgasströmung des Reaktors einen deutlichen Effekt bei den Produkteigenschaften zu erzielen, sind hierfür Verweilzeiten des Materials in der Heißgasströmung mit definierter Nachbehandlungstemperatur (oder auch definiert
30 eingestellter Atmosphäre wie z.B. sauerstofffrei, reduzierend, oxidierend) von größer 2 Sekunden, bevorzugt größer 3 Sekunden konstruktiv vorsehbar.

Die Rohstoffmischung wird somit in der Brennkammer in die schwingende
35 Flamme aufgegeben und erfährt dort eine erste thermische Behandlung.

Aus der schwingenden Brennerflamme bildet sich ein pulsierender Heißgasstrom, der die sich aus der Rohstoffmischung bildenden Partikel beinhaltet.

- 5 Die sich bildenden Partikel werden mit dem pulsierenden Heißgasstrom weiter durch den Reaktor transportiert und in diesem pulsierendem Heißgasstrom weiter thermisch behandelt. Die Eigenschaften des pulsierenden Heißgasstroms beeinflussen damit maßgeblich die thermische Behandlung der sich bildenden Partikel.

10

- Ein Reaktor, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet, bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten zur gezielten Einstellung von Prozessparametern für die thermische Erzeugung und/oder Behandlung dieser feinteiligen Partikeln: Einstellbar sind beispielsweise das
15 Temperaturprofil, die maximale Prozesstemperatur, die Verweilzeit der Gasströmung sowie die Verweilzeit der Partikel in der Gasströmung, Frequenz und Amplitude der pulsierenden Gasströmung, der Turbulenzgrad usw. Darüber können die Reaktionsbedingungen an die Erfordernisse des herzustellenden Materials exakt angepasst werden.

20

- Das Temperaturprofil des sich aus der erfindungsgemäßen schwingenden Flamme bildenden pulsierenden Heißgasstromes ist auf verschiedene Arten, beispielsweise über die Art und Menge des Brennstoffs, Gesamtluftzahl ggf. mit gestufter Luftzuführung oder den
25 Volumenströmen (Art, Zusammensetzung, Menge usw.) einstellbar. Auch kann dem pulsierenden Heißgasstrom an mindestens einer Position ein Kühlmedium, zum Beispiel Kühlgas oder Kühlflüssigkeit, zugeführt werden.

30

- Eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Reaktors und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung der pulsierenden Flamme ist, dass die Frequenz und die Amplitude der Flammenschwingung unabhängig voneinander einstellbar sind. Mit diesen beiden Prozessparametern Frequenz und Amplitude kann erheblich auf die
35 Wärmeübertragung von der Flamme oder dem Heißgasstrom auf den

Präkursor bzw. Partikel Einfluss genommen werden. Die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung definiert dabei maßgeblich die Aufheizgeschwindigkeit der Präkursoren bzw. Partikel und damit das tatsächlich wirkende Temperaturprofil. Somit sind Frequenz und Amplitude der pulsierenden Flamme wesentliche Einstellfaktoren insbesondere für die Reaktions- und Phasenbildungsmechanismen bei der Stoffumwandlung bzw. bei der Phasenbildung.

Es wurde festgestellt, dass die Parameter Frequenz und Amplitude unterschiedlich in ihrer Wirkung und ihrer Intensität sowie zudem stoffspezifisch sind. Die erfindungsgemäße Möglichkeit zur unabhängigen Einstellung dieser beiden Parameter erweitert, damit die Möglichkeiten zur Prozessführung, erweitert das mögliche Stoffspektrum der zu behandelnden Materialien, verbreitet die einstellbaren Partikeleigenschaften und vereinfacht die Prozessführung.

In einer bevorzugten Ausbildungsform wird die Frequenz der pulsierenden Flamme bis 3000 Hz, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 500 Hz, eingestellt.

Überraschend zeigt sich, dass bei einigen Stoffsystemen in diesem Frequenzbereich die Phasenbildungsreaktion beschleunigt abläuft und damit ein höherer Umsetzungsgrad der Präkursorenmischung bei vergleichbarer, kurzer Verweilzeit erreicht werden kann. Zudem kann in diesem Frequenzbereich eine besonders hohe Aktivität bei katalytischen Materialien erzeugt werden. Anders als bei bekannten Verfahren an sogenannten Pulsationsreaktoren, wo die Frequenz der pulsierenden Gasströmung auf max. 150 Hz beschränkt ist, kann beispielsweise mit dem erfindungsgemäßen arbeitenden Brenner-/Flammensystem eine Frequenz deutlich oberhalb von 500 Hz erzeugt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Frequenz der pulsierenden Gasströmung im Bereich von 5 bis 3000 Hz eingestellt werden.

Die aus der Rohstoffmischung im erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Partikel können ein oder mehrstufige in-situ beschichtet

werden. Dabei ist bei einer geeigneten Wahl des Prozessablaufes und der Prozessparameter sowohl eine rein anorganische Beschichtung als auch eine organische Beschichtung bzw. eine Kombination aus beiden möglich. Der Begriff Beschichtung schließt hier auch eine teilweise Beschichtung, bei dem ein Partikel nicht vollständig von der Beschichtung umhüllt ist, sowie eine Imprägnierung der Partikel mit ein.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform erfolgt eine zumindest teilweise Beschichtung der Partikel durch eine geeignete Rohstoffkombination einer hergestellten Rohstoffmischung in Ausbildungsform einer Dispersion. Dabei beinhaltet beispielsweise die feste Phase bei Suspensionen bzw. die innere Phase bei der Emulsion zumindest alle Komponenten, die zur Bildung der zu beschichtenden Partikel erforderlich sind. Die flüssige Phase bei der Suspension bzw. die äußere Phase bei der Emulsion beinhalten zumindest alle Beschichtungskomponenten. Diese Suspension oder Emulsion wird in die schwingende Flamme eingebracht. Durch die Wahl eines geeigneten thermischen Behandlungsregimes gelingen so die Bildung der festen Partikel und eine zumindest teilweise Beschichtung dieser Partikel.

Die erzeugten feinteiligen Partikel werden im erfindungsgemäßen Verfahren mit einer geeigneten Abscheideeinrichtung aus der Flamme oder aus dem Heißgasstrom abgetrennt. Das Heißgas wird gegebenenfalls vor seinem Eintritt in die Abscheideeinrichtung auf eine je nach dem Typ der Abscheideeinrichtung erforderliche Temperatur abgekühlt.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Abtrennung der gebildeten Partikel vom Heißgasstrom bei Temperaturen oberhalb 300 °C, bevorzugt oberhalb 500 °C, besonders bevorzugt oberhalb 600 °C, beispielsweise durch einen Zyklon oder einen Heißgasfilter. Dadurch kann beispielsweise verhindert werden, dass stark reaktive Partikel Heißgaskomponenten, wie beispielsweise Wasser, aufnehmen. Das Heißgas kann in dieser Ausführungsform bei Bedarf nach dem Zyklon bzw. Heißgasfilter abgekühlt werden.

Im Folgenden werden Beispiele für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

Beispiel 1:

5

Zunächst wurde eine Rohstoffmischung dadurch hergestellt, dass Aluminiumtri-sek-butylat ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$) in Isopropanol unter Rühren gelöst wird. Die Konzentration der so hergestellte Rohstofflösung entspricht einem Feststoffanteil an der Zielphase Al_2O_3 von 7 Gew.-%.

10

Diese Rohstofflösung wurde bei einem Durchsatz von 10 kg/h mit Hilfe einer Schlauchpumpe und einer Zweistoffdüse in die pulsierende Brennerflamme in der Brennkammer in feinen Tropfen parallel in Ausströmungsrichtung des als Brennstoff eingesetzten Erdgases im unteren Bereich der Flamme mittig in diese eingesprüht.

15

Die eingestellten Prozessparameter im Reaktor waren:

Max. Flammentemperatur: 850 °C

Schwingungsfrequenz Ausgang Brennkammer: 45 Hz

20

Druckamplitude Ausgang Brennkammer: 15 mbar

Die aus der Rohstoffmischung gebildeten Produktpartikel wurden in einer als Kassettenfilter ausgebildeten Abscheidevorrichtung vom Heißgasstrom getrennt, wobei der Heißgasstrom vor der Filtereinheit durch Zuführung von Kühlluft auf weniger als 120 °C abgekühlt wurde.

25

Die so erzeugten Partikel Al_2O_3 Phase wiesen eine spezifische Oberfläche nach BET von 120 m²/g und eine mittlere Partikelgröße von ca. 20 nm auf. Das Al_2O_3 lag überwiegend als Gamma- Al_2O_3 vor, mittels röntgenographischer Pulverdiffraktometrie konnte keine Korund-Phase detektiert werden.

30

Beispiel 2:

Zur Bildung einer Rohstoffmischung wurde n-AlO(OH) (DISPERAL P2 von Sasol) fein in Wasser dispergiert. Die Konzentration der so hergestellte Rohstoffmischung entsprach einem Feststoffanteil an der Zielphase Al_2O_3 von 20 Gew.-%.

5

Diese Rohstoffmischung wurde bei einem Durchsatz von 20 kg/h mit Hilfe einer Schlauchpumpe und einer Zweistoffdüse in die pulsierende Brennerflamme in der Brennkammer in feinen Tropfen parallel in Ausströmungsrichtung des als Brenngas eingesetzten Erdgases im unteren Bereich der Flamme mittig in diese eingesprüht.

10

Die eingestellten Prozessparameter im Reaktor waren:

Max. Flammentemperatur: 1.250 °C

Schwingungsfrequenz Ausgang Brennkammer: 200 Hz

15

Druckamplitude Ausgang Brennkammer: 15 mbar

Die aus der Rohstoffmischung gebildeten Partikel wurden in einer als Kassettenfilter ausgebildeten Abscheidevorrichtung vom Heißgasstrom getrennt, wobei der Heißgasstrom vor der Filtereinheit durch Zuführung von Kühlluft auf weniger als 120 °C abgekühlt wurde.

20

Mittels röntgenographischer Pulverdiffraktometrie wurde an dem erzeugten Al_2O_3 -Pulver nur die Korundmodifikation (Alpha- Al_2O_3) als kristalline Phase ermittelt. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug 30 m^2/g , die mittlere Partikelgröße ca. 100 nm.

25

Beispiel 3:

Zur Herstellung der Rohstoffmischung wurde zunächst Aluminiumtri-sec-butylat ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$) in Isopropanol unter Rühren gelöst (Lösung A). Separat erfolgte das Lösen von Yttriumacetat ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) und Cer(III)nitrat unter Rühren in Dimethylsulfoxid (Lösung B). Lösung A wurde unter Rühren in Lösung B gegeben. Die Y-Al-Ce-Mischnitratlösung (Lösung C) entsprach dem molaren Verhältnis 2,91 : 5 : 0,15 für die Elemente Y, Al und Ce. Die Konzentration der so hergestellten

30

35

Rohstoffmischung entsprach einem Feststoffanteil an der Zielphase YAG : Ce von 8 Gew.-%.

5 Diese Rohstoffmischung wurde bei einem Durchsatz von 20 kg/h mit Hilfe einer Schlauchpumpe und einer Zweistoffdüse in die pulsierende Brennerflamme in der Brennkammer in feinen Tropfen parallel in Ausströmungsrichtung des als Brenngase eingesetzten Erdgases im unteren Bereich der Flamme mittig in diese eingesprüht.

10 Die eingestellten Prozessparameter im Reaktor waren:

Max. Flammentemperatur: 1.000 °C

Schwingungsfrequenz Ausgang Brennkammer: 250 Hz

Druckamplitude Ausgang Brennkammer: 15 mbar

15 Die aus der Rohstoffmischung gebildeten Produktpartikel wurden in einer als Kassettenfilter ausgebildeten Abscheidevorrichtung vom Heißgasstrom getrennt, wobei der Heißgasstrom vor der Filtereinheit durch Zuführung von Kühlluft auf weniger als 120 °C abgekühlt wurde.

20 Mittels röntgenographischer Pulverdiffraktometrie wurde im erzeugten Pulver nur die YAG : Ce Granat-Phase als kristalline Phase ermittelt. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug 35 m²/g, die mittlere Partikelgröße ca. 80 nm.

25 Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der beigefügten Zeichnung. Dabei zeigt:

Fig. 1 die Prinzipskizze einer Vorrichtung für die Flammenpyrolyse mit selbsterregter Flammenschwingung;

30 Fig. 2 die Prinzipskizze einer Vorrichtung zur Flammenpyrolyse mit fremd- oder zwangserregter Flammenschwingung.

In der Fig. 1 erkennt man die Prinzipskizze einer Vorrichtung zur Flammenpyrolyse mit selbsterregter Flammenschwingung. Man erkennt
35 eine Brennkammer 1, die insbesondere vom Typ eines

Helmholzresonators ist, in der eine Flamme 2 brennt. Diese Flamme 2 wird mittels eines Brenners 3 erzeugt, der vorzugsweise ein Drallbrenner mit einstellbarem Drall für eine Vormisch- oder Diffusionsflamme ist.

- 5 In diesem Brenner 3 wird Verbrennungsluft 4 und Brennstoff 5 in Form von Brenngas zugeführt. Dieses Brenngas/Luft-Gemisch verbrennt bei seiner Einleitung in die Brennkammer 1 in der oben erwähnten Flamme 2.

- 10 Gleichzeitig wird mit dem Brenngas/Luft-Gemisch über eine Zerstäuberdüse 6 ein Rohstoffeintrag 7 in die Flamme bewirkt, wobei der Rohstoff beispielsweise als einzelne Partikel oder Tropfen einer Suspension oder Lösung 8 innerhalb der Flamme 2 zu finden sind.

- 15 Wesentlich ist im hier dargestellten Beispiel, dass sich aufgrund der spezifischen Randbedingungen die äußersten Randbereiche der Flamme abschälen und in Form von toroidalen, großskaligen Ringwirbeln aufrollen.

- 20 Die sich derart bildenden toroidalen Ringwirbel schließen bei ihrer Bildung heiße Rauchgase 9 aus der Brennkammer 1 mit ein, die ein schnelles Aufheizen des im Ringwirbel enthaltenen Brennstoff/Luft-Gemisches bewirken, was zu einer impulsartigen, druckschwingungsanregenden Abreaktion des im Ringwirbel enthaltenen Brennstoffes führt.

- 25 Dabei ist ein wesentlicher Aspekt, dass die Temperaturerhöhung aufgrund der heißen Rauchgase im Wirbel eine erhebliche Ausdehnung des Zündfähigkeitsbereiches des im Wirbel eingeschlossenen brennstoffhaltigen Gemisches bewirkt.

- 30 D.h., ein normalerweise nicht zündfähiges Brennstoff/Luft-Gemisch aus dem Randbereich der Brennerströmung wird aufgrund der durch Rauchgaseinschluss bedingten Temperaturerhöhung im Wirbel zündfähig und kann damit zu den genannten Reaktionen führen. Ein derartiges Aufrollen und Abreagieren erfolgt periodisch.

Insbesondere wird durch derartige toroidale Ringwirbel die Flamme aber auch räumlich aufgeweitet und damit erhöht sich auch das Volumen der Flamme im Vergleich mit einer lediglich stationär brennenden Flamme gleicher mittlerer thermischer Leistung. Dies geht einher mit einer
5 gleichmäßigeren Temperaturverteilung über die gesamte Flamme mit gleichzeitig insgesamt niedrigeren möglichen Temperaturen.

Nach der entsprechenden Abreaktion des Ringwirbels bewegt sich die derart erzeugte Abgasströmung 10 aus der Brennkammer 1 heraus und
10 trägt dabei die innerhalb der Flamme 2 der Pyrolyse unterzogenen Partikel 8 als Partikelstrom 11 in einer pulsierenden Strömung aus der Brennkammer 1 aus. Diese pulsierende Strömung wird dann über einen (nicht dargestellten) Filter, ein Zyklon oder einen Heißgasfilter geleitet, mit dem die der Pyrolyse unterzogenen Partikel aus der Abgasströmung
15 10 separiert werden.

In der Fig. 2 ist eine Vorrichtung dargestellt, die im Wesentlichen der Vorrichtung der Fig. 1 entspricht. Allerdings ist hier die Schwingung der Flamme 2 nicht selbsterregt, sondern fremd- oder zwangserregt. Im
20 Übrigen sind gleiche Elemente mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Wesentlich ist dabei, dass dem eigentlichen Brenner 3 eine Pulsationseinrichtung 12 vorgeschaltet ist. Das Brenngas und/oder die Verbrennungsluft 4 werden von dieser Pulsationseinrichtung 12 dem
25 Brenner 3 als pulsierender Brennstoff/Luft-Gemisch-Massenstrom 13 zugeführt, so dass die vom Brenner erzeugte Flamme 2 zwangserregt ist. Auch hierbei entstehen die oben genannten toroidalen Ringwirbel, die bei ihrer Bildung aus dem die Flamme umgebenden Bereich der Brennkammer 1 Abgase 9 ansaugen, was die oben beschriebenen, für die
30 Flammenpyrolyse gewünschten positiven Effekte hat.

Auch bei einer Vorrichtung dieser Art wird dann der in der Abgasströmung 10 vorhandene Partikelstrom 11 von der Flammenpyrolyse unterzogenen Partikeln in einem nachgeschalteten, nicht dargestellten Filter, Zyklon
35 oder Heißgasfilter wieder abgeschieden.

Die hier beschriebenen Vorrichtungen und Verfahren haben somit den Vorteil, die bisherigen Nachteile von bekannten Flammenpyrolysen zu überwinden, zu denen insbesondere geringe Produkterzeugungsraten, ggf. verbrannte oder verschmutzte oder zusammengesinterte Partikel im erzeugten Produkt zählen.

Literatur

5

1. Putnam, A.A.: Combustion-Driven Oscillations in Industry; Elsevier Publishing Company; New York; 1971

10

2. Külsheimer, Christian: Die Bedeutung periodischer Ringwirbelstrukturen für das Auftreten selbsterregter Verbrennungsinstabilitäten. Dissertation Universität Karlsruhe, Shaker-Verlag Aachen, 2005

15

Bezugszeichenliste

5	
	1 Brennkammer
	2 Flamme
	3 Brenner
10	4 Verbrennungsluft
	5 Brennstoff
	6 Zerstäuberdüse
	7 Rohstoffeintrag
	8 Partikel
15	9 Abgase
	10 Abgasströmung
	11 Partikelstrom
	12 Pulsationseinrichtung
	13 Brennstoff/Luft-Gemisch-Massenstrom
20	

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur thermischen Behandlung eines Rohstoffes in einem
Flammenpyrolyse-Reaktor,
der mindestens einen Brenner (3) aufweist, der wenigstens eine
10 Flamme (2) erzeugt, die in eine Brennkammer (1) hinein brennt,
sowie Elemente (6) zur Einbringung des Rohstoffes (8) in die
wenigstens eine Flamme (2)
und weitere Elemente zur Abscheidung eines aus dem Rohstoff (8)
erzeugten Produktes aus einer Abgasströmung (10) der wenigstens
15 einen Flamme (2)
dadurch gekennzeichnet,
dass die wenigstens eine Flamme (2) periodisch-instationär
schwingend ist.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass an der wenigstens einen schwingenden Flamme Ringwirbel-
strukturen periodisch entstehen und abbrennen, in die die
Rohstoffmischung (2) zur thermischen Behandlung eingebracht
25 wird
3. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprü-
che,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die wenigstens eine schwingende Flamme selbsterregt ist.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprü-
che,
dadurch gekennzeichnet,
35 dass die wenigstens eine schwingende Flamme zwangserregt wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass eine Verweilzeit des Rohstoffes in der wenigstens einen schwingenden Flamme zwischen 1 Millisekunde und 190 Millisekunden beträgt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass eine Verweilzeit des Rohstoffes in der schwingenden oder nicht-schwingenden Heißgasströmung, die aus abreagierten ausgebrannten Flammenabgasen entsteht, größer als 2 Sekunden ist.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Frequenzen der selbsterregt schwingenden Flamme im Bereich zwischen 5 Hz bis 3.000 Hz ist.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass eine Materialbehandlungstemperatur in der schwingenden Flamme im Bereich zwischen 600 °C und 1.500 °C liegt.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche,
30 dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung der gewünschten Flammentemperaturen in die wenigstens eine schwingende Flamme Wasser eingespritzt wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder
35 mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

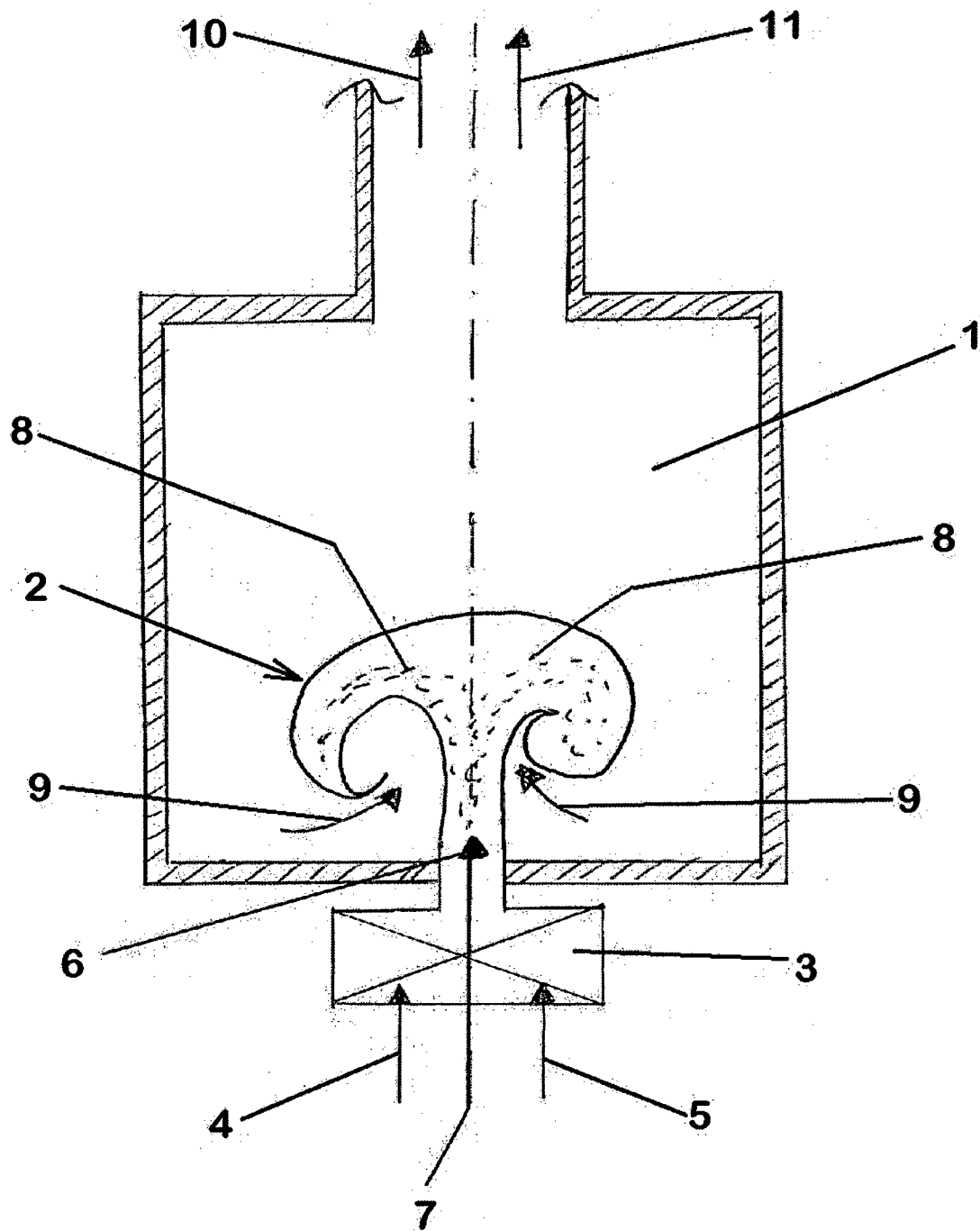
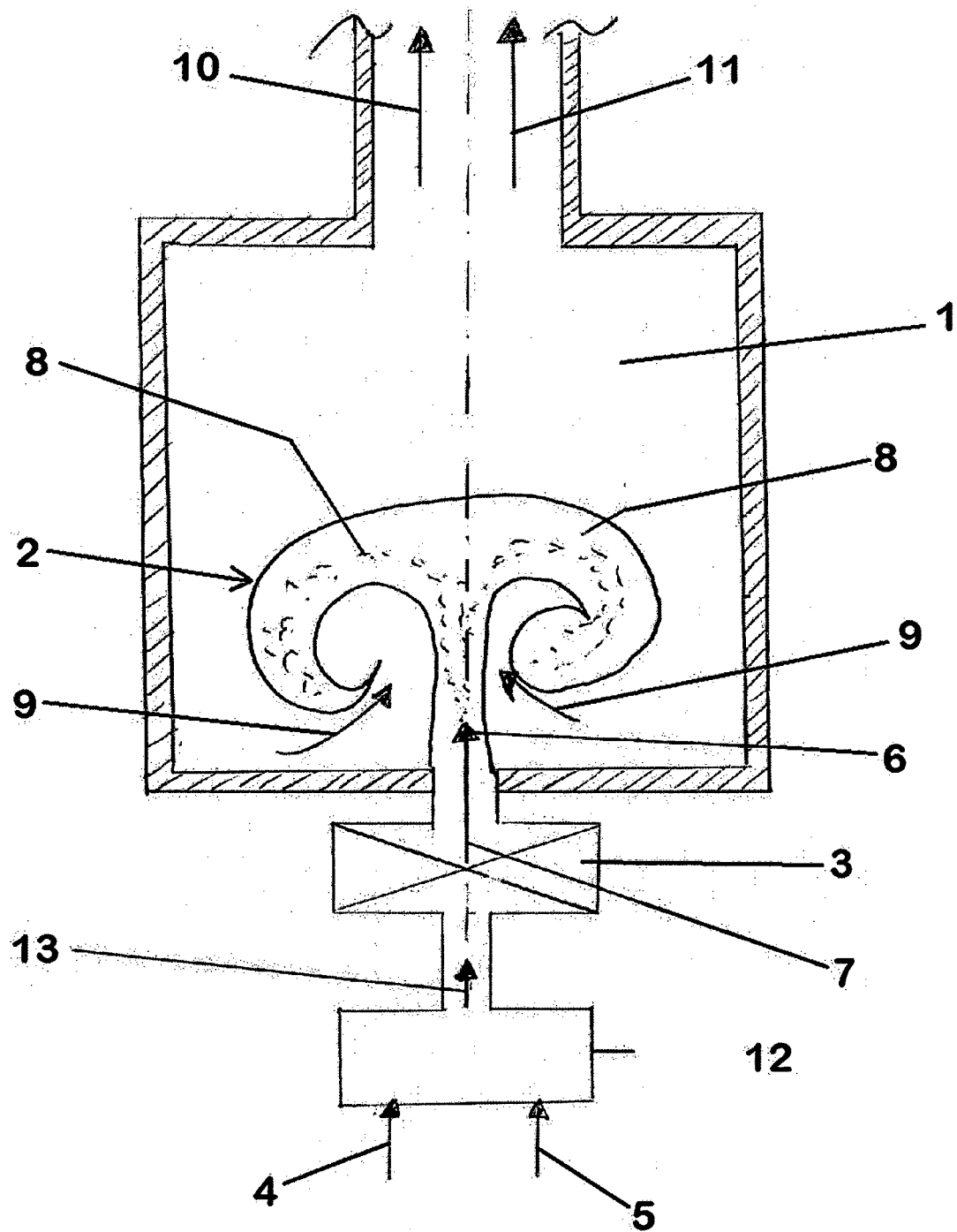
Fig. 1

Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/000114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J4/00 B01J19/24 F23C15/00 C04B35/626
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)

B01J F23C C04B

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	EP 2 092 976 A1 (IBU TEC ADVANCED MATERIALS AG [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) abstract page 9, paragraph 85 - page 10, paragraph 86; figure 1 page 10, paragraph 90 claim 1 page 2, paragraph 11 page 3, paragraph 20 page 5, paragraph 42 page 7, paragraph 58 page 11, paragraph 99	1-10
A	US 2010/304143 A1 (SEEBER ALEXANDRA [DE] ET AL) 2 December 2010 (2010-12-02) abstract; claim 1; figure 1 ----- -/-	1-10



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 application or patent 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

3 April 2017

Date of mailing of the international search report

12/04/2017

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

Thomasson, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/000114

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 3 091 281 A1 (BÜCHNER HORST [DE]) 9 November 2016 (2016-11-09) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/000114

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2092976	A1	26-08-2009	DE 102008006607 A1	06-08-2009
			EP 2092976 A1	26-08-2009

US 2010304143	A1	02-12-2010	CN 101784342 A	21-07-2010
			EP 2185656 A2	19-05-2010
			JP 2010536709 A	02-12-2010
			US 2010304143 A1	02-12-2010
			WO 2009027433 A2	05-03-2009

EP 3091281	A1	09-11-2016	CN 106066040 A	02-11-2016
			DE 102015005224 A1	27-10-2016
			EP 3091281 A1	09-11-2016
			US 2016313000 A1	27-10-2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J4/00 B01J19/24 F23C15/00 C04B35/626 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J F23C C04B		
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	EP 2 092 976 A1 (IBU TEC ADVANCED MATERIALS AG [DE]) 26. August 2009 (2009-08-26) Zusammenfassung Seite 9, Absatz 85 - Seite 10, Absatz 86; Abbildung 1 Seite 10, Absatz 90 Anspruch 1 Seite 2, Absatz 11 Seite 3, Absatz 20 Seite 5, Absatz 42 Seite 7, Absatz 58 Seite 11, Absatz 99 -----	1-10
A	US 2010/304143 A1 (SEEBER ALEXANDRA [DE] ET AL) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) Zusammenfassung; Anspruch 1; Abbildung 1 ----- -/-	1-10
☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. April 2017		12/04/2017
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 Thomasson, Philippe

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 3 091 281 A1 (BÜCHNER HORST [DE]) 9. November 2016 (2016-11-09) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/000114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2092976	A1	26-08-2009	DE 102008006607	A1		06-08-2009
			EP 2092976	A1		26-08-2009

US 2010304143	A1	02-12-2010	CN 101784342	A		21-07-2010
			EP 2185656	A2		19-05-2010
			JP 2010536709	A		02-12-2010
			US 2010304143	A1		02-12-2010
			WO 2009027433	A2		05-03-2009

EP 3091281	A1	09-11-2016	CN 106066040	A		02-11-2016
			DE 102015005224	A1		27-10-2016
			EP 3091281	A1		09-11-2016
			US 2016313000	A1		27-10-2016
