

(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
12. April 2007 (12.04.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/038996 A1

(51) **Internationale Patentklassifikation:**
Cl or 3/00 (2006.01)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2006/005837

(22) **Internationales Anmeldedatum:**
19. Juni 2006 (19.06.2006)

(25) **Einreichungssprache:** Deutsch

(26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**
05021601.9 4. Oktober 2005 (04.10.2005) EP

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** PAUL SCHERRER INSTITUT [CWCH]; CH-5232 Villigen PSI (CH).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** VOGEL, Frederic

[CWCH]; Aarauerstrasse 55, CH-4600 Ölten (CH). **WALDNER, Maurice** [-/CH]; Zürcherstrasse 18, CH-5400 Baden (CH). **TRUONG, Thanh-Binh** [-/CH]; Heinrich-Wehrli-Strasse 14, CH-5033 Buchs (CH). **DE BONI, Erich** [-/CH]; Schwertstrasse 2, CH-5400 Baden (CH). **STUCKI, Samuel** [-/CH]; Sternenstrasse 7, CH-5415 Nussbaumen (CH).

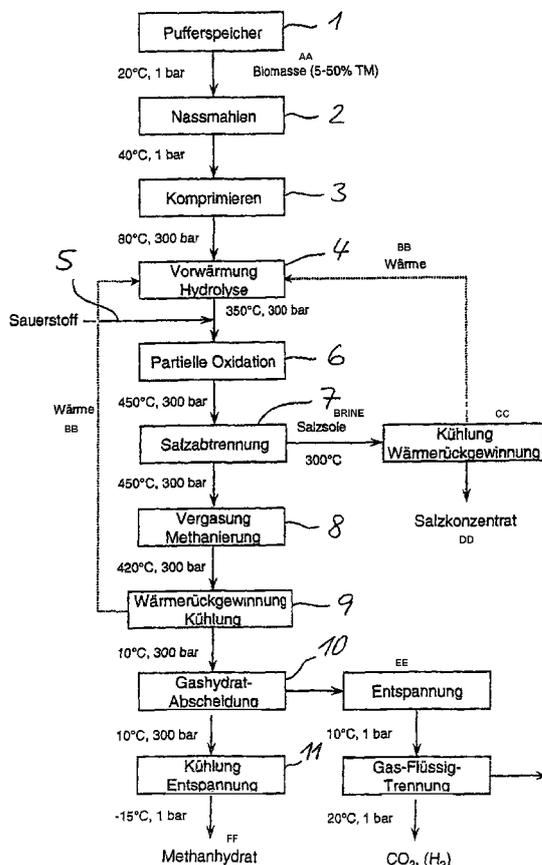
(74) **Anwalt: FISCHER, Michael;** Siemens AG, Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PROCESS FOR GENERATING METHANE AND/OR METHANE HYDRATE FROM BIOMASS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON METHAN UND/ODER METHANHYDRAT AUS BIOMASSE



(57) **Abstract:** A process for generating methane from biomass has the following Steps: (a) a biomass pulp is produced from the biomass by setting an Optimum dry matter content, (b) the biomass pulp is put under pressure, (c) in order to liquefy the solid organic components of the biomass pulp, the biomass pulp is heated under pressure, (d) the thus pressurised and heated biomass pulp is further heated up to at least the critical temperature of the mixture, (e) solids deposited under pressure and increased temperature are separated from the remaining fluid phase, and (f) at least part of the remaining fluid phase is gasified in a reactor under pressure and increased temperature to form a methane-rich gas. This provides a highly efficient process because a large part of the substances which hinder catalytic gasification, in particular salts, can be separated from the mixture by precipitation in supercritical conditions. A high methane yield and a high reaction speed can thus be achieved for catalytic gasification, at the same time as a long Service life of the catalyst.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/038996 A1



SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer w)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT Gazette verwiesen

(57) Zusammenfassung: Erfindungsgemäss ist ein Verfahren zur Erzeugung von Methan aus Biomasse vorgesehen, wobei die nachfolgenden Verfahrensschritte vorgesehen sind a) aus der Biomasse wird ein Biomassebrei unter Einstellung eines optimalen Trockenmasseanteils hergestellt, b) der Biomassebrei wird unter Druck gesetzt, c) zur Verflüssigung der festen organischen Bestandteile des Biomassebreis wird der Biomassebrei unter Druck erhitzt, d) der so unter Druck gesetzte und erhitzte Biomassebrei wird weiter auf mindestens die der Mischung eigene kritische Temperatur erhitzt, e) unter Druck und erhöhter Temperatur werden dabei ausgefällte Feststoffe von der restlichen fluiden Phase abgetrennt, und f) mittels eines Reaktors wird unter Druck und erhöhter Temperatur mindestens ein Teil der restlichen fluiden Phase zu einem methanreichen Gas vergast. Auf diese Weise wird ein Verfahren geschaffen, welches einen sehr hohen Wirkungsgrad aufweist, weil ein Grossteil der die katalytische Vergasung störenden Stoffe, im besonderen Salze, durch Ausfällung unter überkritischen Bedingungen von der Mischung abgetrennt werden können. Auf diese Weise kann für die katalytische Vergasung eine hohe Ausbeute an Methan und eine hohe Reaktionsrate bei gleichzeitig hoher Standzeit des Katalysators erzielt werden.

Verfahren zur Erzeugung von Methan und/oder Methanhydrat aus Biomasse

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
5 Erzeugung von Methan und/oder Methanhydrat aus Biomasse.

Unter dem Begriff „Biomasse“ ist pflanzliches oder tierisches
Material zu verstehen. Beispielhaft können Holz, Mist, Gülle,
Stroh, Gras, Algen, Klärschlamm und Schlachtabfälle genannt
10 werden .

Allerdings sollte sich das Verfahren auch für andere Stoffe
mit organischen Anteilen eignen wie: Kunststoffabfälle,
Abwässer, Kehrlicht, Altreifen, Altpapier, Altöle, organische
15 Lösungsmittel, fossile Biomasse (Torf, Kohle, Erdöl) .

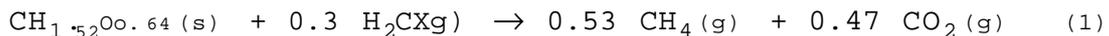
In einer kürzlich vom Bundesamt für Energie (BFE, Schweiz) in
Auftrag gegebenen Studie der Hochschule Wädenswil, „Scheurer,
K.; Baier, U. Biogene Güter in der Schweiz. Massen- und
20 Energieflüsse. Hochschule Wädenswil, im Auftrag des BFE,
Programm Biomasse, Schlussbericht, Februar 2001“, wird auf
das grosse, weitgehend ungenutzte energetische Potential von
Gülle hingewiesen. Der gesamte Hofdüngeranfall (Mist + Gülle)
betrug 1998/99 2.283 Mio t TS (Trockensubstanz), was einem
25 Energieinhalt von 37 PJ entspricht. Die Vergärung von 4'700 t
TS Hofdünger lieferte 1998 rund 48 TJ an Energie in Form von
Biogas, was nur ca. 0.1% des gesamten Energiepotentials im
Hofdünger darstellt. Bei der Vergärung fallen zudem grossere
Mengen nicht vergärbaren Feststoffs an. Holzartige Biomasse
30 kann praktisch nicht vergärt werden.

Im Folgendem bezeichnet der Begriff „hydrothermal“ ein
wässriges System unter Druck und erhöhter Temperatur,
typischerweise in der Nähe oder über dem kritischen Punkt von
35 Wasser (374°C, 221 bar) . Nahekritisches und überkritisches
Wasser bilden ein interessantes Reaktionsmedium, um chemische

Reaktionen durchzuführen. Insbesondere eignet sich dieses Medium für die Hydrolyse und die Umsetzung von Biomasse zu flüssigen und gasförmigen Produkten. Da der Übergang eines flüssigen Systems unter Druck ins Überkritische keinen echten Phasenübergang darstellt, muss für das in der Biomasse enthaltene Wasser keine Verdampfungsenthalpie aufgewendet werden, was im Gegensatz zu Gasphasenprozessen (z.B. atmosphärische Vergasung nasser Biomasse) steht. Daher haben hydrothermale Prozesse das Potential für hohe thermische Wirkungsgrade .

Die meist bevorzugte Reaktion für die Umwandlung von Biomasse zu Methan kann beispielhaft für Holz mit folgender Stöchiometrie beschrieben werden:

15



Unter normalen Bedingungen (geringer Wasser-Partialdruck) verläuft die Umsetzung von Biomasse mit Wasser nicht bzw. nicht vollständig nach Gl. (1), sondern es entstehen Nebenprodukte wie z.B. Teere oder fester Kohlenstoff (Koks). Gelingt es, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass Reaktion (1) vollständig abläuft, kann ein hoher thermischer Wirkungsgrad erwartet werden, da die Reaktion (1) leicht exotherm ist. Der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad beträgt 95% (bezogen auf den unteren Heizwert H_u des Holzes). Eine von der Anmelderin durchgeführte Systemanalyse für einen kommerziellen Prozess ergab einen erzielbaren Wirkungsgrad im Bereich von 70-80% für Holz. Dieses wurde ausführlich in der Literaturstelle "Vogel, F., and F. Hildebrand, Catalytic Hydrothermal Gasification of Woody Biomass at High Feed Concentrations . *Chem. Eng. Trans.* 2, 2002, 771-777" beschrieben. Dies ist deutlich höher als der Wirkungsgrad anderer Verfahren zur Umwandlung von Holz zu Methan.

35

Zusammengefasst bleiben die derzeit bekannten Prozesse zur Methanherzeugung aus Biomasse jedoch hinsichtlich der

erreichbaren Wirkungsgrade hinter den theoretischen Erwartungen zurück, so dass sie derzeit nicht wirtschaftlich eingesetzt werden können.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Methan aus Biomasse anzugeben, bei dem unter hydrothermalen Bedingungen ein hoher Wirkungsgrad erzielbar ist, der den Anforderungen an einen wirtschaftlichen Einsatz genügen würde.

10

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Massnahmen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in weiteren Ansprüchen angegeben .

15

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Erzeugung von Methan aus Biomasse weist die nachfolgenden Verfahrensschritte auf:

- a) aus der Biomasse wird ein Biomassebrei unter Einstellung eines optimalen Trockenmasseanteils hergestellt,
- 20 b) der Biomassebrei wird unter Druck gesetzt,
- c) zur Verflüssigung der festen organischen Bestandteile des Biomassebreis wird der Biomassebrei unter Druck erhitzt,
- d) der so unter Druck gesetzte und erhitzte Biomassebrei
- 25 wird weiter auf mindestens die der Mischung eigene kritische Temperatur erhitzt,
- e) unter Druck und erhöhter Temperatur werden dabei ausgefällte Feststoffe von der fluiden Phase abgetrennt, und
- 30 f) mittels eines katalytischen Reaktors wird unter Druck und erhöhter Temperatur mindestens ein Teil der fluiden Phase zu einem methanreichen Gas vergast.

Auf diese Weise wird ein Verfahren geschaffen, welches einen

35 sehr hohen Wirkungsgrad aufweist, weil ein Grossteil der die katalytische Vergasung störenden Stoffe, im besonderen Salze, durch Ausfällung unter überkritischen Bedingungen von der

Mischung abgetrennt werden können. Auf diese Weise kann für die katalytische Vergasung eine hohe Ausbeute an Methan und eine hohe Reaktionsrate bei gleichzeitig hoher Standzeit des Katalysators erzielt werden.

5

In einer ersten Weiterbildung der Erfindung kann das unter Druck stehende methanreiche Gas nach der katalytischen Vergasung von der restlichen Flüssigkeitsphase abgetrennt werden. Eine nachfolgende Abkühlung des unter Druck stehenden methanreichen Gases führt zu einer Bildung von festem Methanhydrat, welches dann von den übrigen Gaskomponenten, insbesondere CO₂ und/oder Kohlenmonoxid und Wasserstoff, abgetrennt werden kann. Das so entstandene Methanhydrat weist dabei eine annähernde Zusammensetzung zu 8 CH₄ x 46 H₂O auf. Damit kann das Methan kostengünstig bei ca. -15°C und 1 bar einfach in Form eines Feststoffes gelagert und transportiert werden. Da sich Methan bevorzugt in ein Hydratgitter einlagert, kann der Prozessschritt vorteilhafterweise ebenfalls dazu benutzt werden, Methan von CO₂ und von restlichen Gaskomponenten, wie Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder höheren Kohlenwasserstoffen zu trennen. Um das Methan als reines Gas zu erhalten, kann das Methanhydrat erhitzt werden, was aufgrund seiner Zersetzung zu CH₄ und H₂O führt.

In einer zweiten Weiterbildung der Erfindung kann das bei der katalytischen Vergasung erzeugte Methangas aus dem unter Druck stehenden methanreichen Gas, vorzugsweise unter Ausnutzung des Druckes, mittels eines Waschkolonne-, Membrantrennung- oder Adsorberverfahrens von übrigen Gaskomponenten, insbesondere CO₂ und/oder Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, abgetrennt werden. Bei diesem Verfahrensschritt kann das Methan in einem geeigneten Apparat (z.B. Waschkolonne, Membrantrennung, Adsorber) von den anderen Komponenten, vorzugsweise CO₂ und Kohlenmonoxid, aus der Gasphase abgetrennt werden und steht dann unter hohem Druck (200-400 bar) zur Verfügung. Dadurch entfällt vorteilhafterweise ein Kompressionsschritt, um das Methan

z. B. in Gasflaschen abzufüllen, als Treibstoff an einer Gastankstelle anzubieten oder ins Erdgasnetz einzuspeisen. Es ist ebenfalls denkbar, das komprimierte Gas direkt als Brennstoff in einem Gasturbinenprozess zu nutzen.

5

So können sich die folgenden Vorteile zusätzlich ergeben:

- i) bei dem Verfahrensschritt a) kann die Biomasse vorzugsweise durch Nassmahlung unter Einstellung eines gewünschten Trockenmasseanteils konditioniert werden. Der Trockenmasseanteil kann dabei u.a. durch Wasserzufuhr oder -abfuhr zwischen 5 und 50 Massenprozent, vorzugsweise etwa im Bereich von 15 bis 30 Massenprozent, eingestellt werden;
- ii) zur Verbesserung der Pumpfähigkeit können der Biomasse andere Zusatzstoffe, wie z.B. Stärke oder Altöle, zugegeben werden;
- iii) in dem Verfahrensschritt b) wird der konditionierte Biomassebrei auf hohen Druck im Bereich von 200 bis 400 bar gebracht und kann dabei je nach Vorgehensweise kontinuierlich oder stossweise gefördert werden. Hierfür können übliche Extruder, Hochdruck-Exzentrerschneckenpumpen, Kolbenmembranpumpen und/oder Feststoffpumpen verwendet werden. Anschliessend wird der Biomassebrei unter Druck auf ca. 200 bis 350⁰C erhitzt, so dass sich die festen organischen Bestandteile des Biomassebreis weitgehend verflüssigen;
- iv) zur besseren Erhitzung und Verflüssigung gemäss dem Vorteil nach Schritt iii) können ebenfalls statische Mischelemente und/oder ein Katalysator wie z.B. Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Zinkoxid verwendet werden; auch die Zugabe von Säuren (z.B. Schwefelsäure) zur Verbesserung

der Verflüssigung ist denkbar.

v) bei dem Verfahrensschritt d) übersteigt die Temperatur in vorteilhafter Weise die kritische Temperatur der jeweiligen Mischung, die zum Beispiel für reines Wasser bei 221 bar 374°C beträgt. Durch Überschreiten des kritischen Punktes der Mischung wird eine starke Abnahme der Löslichkeit von Salzen und anderen anorganischen Stoffen erreicht.

10

vi) Dabei kann dieses höhere Temperaturniveau vorzugsweise wie folgt erreicht werden:

- durch einen externen Wärmeeintrag, z.B. über Wärmetauscher mit einem Brenner/katalytischen Brenner, der mit zurückgeführtem Produktgas gespiesen wird, oder

15

- durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln in den kalten oder auch teilerhitzten Biomassebrei, wie z.B. Sauerstoff, Luft, Wasserstoffperoxid, Ammonium- und andere Nitrate, so dass eine partielle Oxidation der organischen Bestandteile des Biomassebreis stattfindet. Diese Oxidationsreaktionen sind exotherm und generieren vorzugsweise genügend Wärme, um den Biomassebrei auf die gewünschte Temperatur zu bringen.

20

25

- durch Kombinationen der ersten beiden Verfahren.

vii) die gesammelten Ausfällungen, insbesondere der meisten Salze, sowie die restlichen Feststoffe können aus dem Prozess kontinuierlich oder periodisch effektiv ausgetragen werden.

30

viii) Feststoffe, wie eben die vorstehend genannten Salze, werden vor der katalytischen Vergasung im verwendeten Reaktor unter überkritischen Bedingungen ausgefällt, abgetrennt und zurückgewonnen. Die an den Elementen N, P und K reichen Salze eignen sich beispielsweise hervorragend als Grundlage zur

35

Herstellung von in der Landwirtschaft verwendbaren Düngern. Damit würde sich auch diesbezüglich der ökologische Stoffkreislauf schliessen.

5 ix) bei der katalytische Vergasung wird der Reaktor mit
einem Katalysator derart beschickt, dass eine Vergasung
hauptsächlich zu Kohlendioxid, Methan, und Wasserstoff
stattfindet. Dabei können Spuren von Kohlenmonoxid sowie
10 höheren Kohlenwasserstoffen, wie Ethan, Propan, gebildet
werden.

Vorzugsweise weist der Katalysator einen hohen
Nickelanteil auf, wie z.B. Raney® Nickel, mit Anteilen
von einem oder mehreren Elementen Ruthenium, Molybdän,
15 Chrom und/oder Kupfer.

15 x) der Reaktor wird vorzugsweise als Wirbelschichtreaktor,
als Monolithreaktor, als Wandreaktor oder als
Rohrreaktor ausgestaltet, wobei zugehörige Rohre oder
Rohrbündel mit dem Katalysator beschichtet werden.
20 Alternativ können die Rohre des Reaktors auch mit
katalytisch beschichteten Blechen gefüllt sein.
Festbettreaktoren sind ebenfalls denkbar, aber infolge
der höheren Verstopfungsgefahr weniger vorteilhaft.

25 Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung für die
Vergasung von Biomasse (z.B. Holz oder Gülle-Feststoff) näher
erläutert. Dabei zeigen:

Figur 1 ein Grundfliessbild für die katalytische
30 hydrothermale Vergasung von Biomasse nach einer
ersten Ausgestaltung der Erfindung, und

Figur 2 ein Grundfliessbild für die katalytische
hydrothermale Vergasung von Biomasse nach einer
35 zweiten Ausgestaltung der Erfindung.

Figur 1 zeigt ein Grundfliessbild der katalytischen hydrothermalen Vergasung von Biomasse. Dabei ist eine autotherme Fahrweise durch Zugabe von Sauerstoff oder eine allotherme Variante (ohne Sauerstoffzugabe, mit externem Wärmeeintrag) möglich. Die Überhitzung auf Temperaturen von 400⁰C bis 500⁰C wird bei der letztgenannten Option durch das Verbrennen von einem Teil des Produktgases und durch indirekten Wärmeaustausch realisiert.

10 Folgende Prozessschritte werden im Folgenden durchlaufen:

Step 1 : Bildung eines Pufferspeichers zur Aufnahme der Biomasse unter Einstellung eines TM-Gehalts von 5 bis 50 Massenprozent (TM = Trockenmasse) bei ca. 20⁰C und 1 bar,

Step 2 Nassmahlung der Mischung bei 40⁰C und 1 bar,

Step 3 Komprimierung der nassgemahlenden Mischung bei 80⁰C und 300 bar,

Step 4 Vorwärmung (Hydrolyse) bei 300⁰C und 300 bar,

Step 5 optionale Zugabe von Sauerstoff (oder eines anderen Oxidationsmittels) ,

Step 6 Durchführung einer partiellen Oxidation bei einer überkritischen Temperatur der Mischung bei vorliegend etwa 450⁰C und 300 bar,

Step 7 Durchführung einer Salzabtrennung, Kühlung und Abzug einer Salzsole bei etwa 300⁰c, was zu einem vergleichsweise sauberen Salzkonzentrat führt, wobei zur Wärmerückgewinnung die Abwärme wieder zu dem vorherigen Vorwärmungsschritt (Step 4) zurückgeführt werden kann,

Step 8 Vergasung und Methanierung zum eigentlichen methanreichen Produktgas bei etwa 420⁰C und etwa 300 bar,

5 Step 9 Abkühlung des nun methanreichen Gasgemisches auf etwa 10⁰C und immer noch etwa 300 bar, wobei auch hier ein grosser Teil der in diesem Schritt anfallenden Abwärme wieder in den vorgehenden Vorwärmungsschritt (Step 4) zurückgeführt werden kann,

10

Step 10 Abscheidung und Trennung des festen Gashydrats von der restlichen Gas- und Flüssigphase unter Druck bei ca. 10⁰C und 300 bar. Entspannung der restlichen Gas- und Flüssigphase auf 1 bar und Abtrennung der Gas-
15 von der Flüssigphase.

Step 11 Gewinnung des festen Methanhydrats durch weitere Abkühlung auf etwa -15⁰C und weitere Entspannung auf Umgebungsdruck .

20

Zusätzlich für das Ausführungsbeispiel gemäss Figur 2 sind die folgenden Verfahrensschritte nötig.

25 Step 9 Abkühlung des nun methanreichen Gasgemisches auf etwa 50⁰C und immer noch etwa 300 bar, wobei auch hier ein grosser Teil der in diesem Schritt anfallenden Abwärme wieder in den vorgehenden Vorwärmungsschritt (Step 4) zurückgeführt werden kann,

30 Step 12 Durchführung einer Gas-Flüssig-Trennung bei 50⁰C und ca. 300 bar, bei der weitgehend sauberes Wasser zurückgewonnen wird, und

35 Step 13 Gas-Trennung z. B. durch eine Hochdruckwäsche bei etwa 30⁰C und 280 bar, bei der das Methan CH₄ von den weiteren Gaskomponenten, wie zum Beispiel CO₂ und Wasserstoff, abgetrennt und gesammelt wird,

Bei diesem Gesamtprozess wird also ein festes Methanhydrat aus Biomasse mit einem TM-Gehalt von 5 bis 50 Massenprozent (TM = Trockenmasse) erzeugt. Anfänglich wird die Biomasse nass gemahlen und mittels einer Schlammpumpe bei ca. 300 bar in einen Reaktor gefördert. Dabei wird die Suspension auf ca. 300⁰C vorgeheizt, was zur Hydrolyse und Aufspaltung der Biopolymere (Cellulose, Lignin, Proteine) führt. Vor der eigentlichen katalytischen Vergasung und Methanierung wird ein Sauerstoffström (oder ein anderes Oxidationsmittel) zugeführt. Dadurch findet eine partielle Oxidation der organischen Bestandteile statt, was genügend Wärme freisetzt, um zur gewünschten Reaktionstemperatur von 400-500⁰C zu gelangen (autotherme Fahrweise). Beim Eintritt ins überkritische Gebiet (ca. 402⁰C bei 300 bar für reines Wasser) fallen die meisten Salze als Feststoffe aus. Dadurch lässt sich eine Abtrennung der Salze vor dem Katalysatorbett erreichen. Nach der katalytischen Reformierung der hydrolysierten Biomasse-Bestandteile zu CH₄, CO₂ und dem Nebenprodukt H₂ wird das Wasser-Gas-Gemisch unter Druck gekühlt und ein Teil der frei werdenden Wärme für die Vorwärmung der noch nicht vergasten Stoffe eingesetzt. Die Kühltemperatur von ca. 10⁰C bei 300 bar ist so gewählt, dass die Methanhydrat-Bildung stattfindet, aber das übrige Wasser nicht gefriert. In einem Abscheider kann das feste Methanhydrat von der restlichen Flüssig- und Gasphase abgetrennt werden. Um das bei Umgebungsdruck metastabile Methanhydrat zu gewinnen, muss dieses vor der Entspannung auf mindestens ca. -15⁰C abgekühlt werden. Vorzugsweise wurde das Methanhydrat vorher von restlichem Haftwasser getrennt.

Das in Figur 2 gezeigte Verfahren unterscheidet sich von dem in Figur 1 gezeigten Verfahren erst ab dem Verfahrensschritt 9. Die Abkühlung erfolgt nur bis auf eine Temperatur von 25-50⁰c. In diesem Bereich entsteht kein Methanhydrat, sondern die Gase liegen gelöst in der wässrigen Phase vor. Anstelle

der Bildung von festem Methanhydrat ist im Schritt 12 die Trennung von flüssiger und gasförmiger Phase unter Ausnutzung des hohen Druckes von immer noch etwa 300 bar sowie im nachfolgenden Schritt 13 die Abtrennung von Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vorgesehen. Hierdurch liegt das Methan in diesem Verfahren als gasförmiges, unter einem hohen Druck stehendes Gas vor.

Es ist auch möglich, statt Schritt 13 das Gas zu entspannen und mittels bekannter Trennverfahren (Druckwechseladsorption, Gaswäsche) in CH₄/H₂ und CO₂ zu trennen. Allerdings steht dann das Methangas nicht unter hohem Druck zur Verfügung.

Aufgrund dieser Vorgehensweise werden mit den erfindungsgemässen Verfahren eine ganze Reihe von Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik erzielt:

- Die Umsetzung der Biomasse erfolgt in und mit Wasser. Feuchte oder nasse Biomasse braucht nicht getrocknet zu werden. Dadurch kann ein höherer energetischer Wirkungsgrad des Verfahrens erreicht werden.
- Die Biomasse wird in einer **1. Prozessstufe** konditioniert, d.h. zerkleinert und auf den gewünschten Trockenmassenanteil (TM) gebracht, vorzugsweise durch Nassmahlung. Dadurch entsteht ein pumpfähiger Brei. Zur Verbesserung der Pumpfähigkeit können der Biomasse andere Zusatzstoffe (z.B. Stärke, Altöle) zugegeben werden. Der erwünschte Trockenmassenanteil beträgt 5 bis 80 Massenprozent, vorzugsweise etwa 15 bis 40 Massenprozent. Das Verfahren arbeitet besonders wirtschaftlich, wenn der organische Trockenmassenanteil etwa 20 Massenprozent und mehr beträgt .
- Der konditionierte Biomassebrei wird in einer **2. Prozessstufe** auf hohen Druck (200-400 bar) gebracht und kontinuierlich oder stossweise gefördert. Als

Förderaggregate eignen sich insbesondere Extruder, Hochdruck-Exzenter schneckenpumpen, Kolbenmembranpumpen, und Feststoffpumpen.

- 5 • In einer **3. Prozessstufe** wird der Biomassebrei unter Druck auf 200-350 °C erhitzt. Dabei verflüssigen sich die festen organischen Biomassebestandteile weitgehend. Zur besseren Erhitzung und Verflüssigung kann diese Prozessstufe statische Mischelemente und/oder einen Katalysator (z.B. Zinkoxid) enthalten.
- 10
- In einer **4. Prozessstufe** wird der unter Druck stehende, erhitzte und verflüssigte Biomassebrei in einem geeigneten Apparat (z.B. Zyklon, MODAR-Abscheider, Filter) schnell
- 15 auf ein noch höheres Temperaturniveau gebracht, vorzugsweise im Bereich oder über der kritischen Temperatur der jeweiligen Mischung. Als Anhaltspunkt dient hier die kritische Temperatur von Wasser bei 374 °C und 221 bar. Dies kann durch externen Wärmeeintrag (z.B. durch
- 20 einen Brenner/katalytischen Brenner, der mit zurückgeführtem Produktgas gespiesen wird) oder durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln (z.B. Sauerstoff, Luft, Wasserstoffperoxid, Ammonium- und andere Nitrate) direkt in die 4. Prozessstufe (oder eine der vorangehenden
- 25 Prozessstufen 1-3) geschehen. Dadurch fallen die meisten Salze und restlichen Feststoffe aus und können gesammelt werden. Als Variante werden die gesammelten Ausfällungen kontinuierlich oder periodisch aus dem Prozess ausgetragen. Das Abtrennen und Zurückgewinnen von
- 30 Feststoffen als Salze vor dem katalytischen Vergasungsreaktor unter hydrothermalen Bedingungen sowie die mögliche Zugabe von salzartigen Oxidationsmitteln (Nitrate, z.B. Ammoniumnitrat) zur partiellen Oxidation der Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen verbessern
- 35 die Durchführung und erhöhen die Effizienz des Verfahrens wesentlich. Die abgezogenen Feststoffe sind aufgrund der Beschaffenheit der Ausgangsstoffe sehr reich an

Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumsalzen und eignen sich daher hervorragend zur Weiterverwendung als Dünger für die Landwirtschaft .

- 5 • In einer **5. Prozessstufe** gelangt der heisse Biomassestrom, nunmehr von den meisten Feststoffen befreit, in einen mit einem geeigneten Katalysator beschickten Reaktor, wo die Vergasung zu Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff und Spuren von Kohlenmonoxid sowie höheren Kohlenwasserstoffen
- 10 (Ethan, Propan) stattfindet. Der Katalysator weist dabei vorzugsweise einen hohen Nickelanteil (z.B. Raney® Nickel) auf und kann weiter auch noch Anteile von Ruthenium, Chrom und/oder Kupfer aufweisen. Andere Katalysatoren, die auf Ni, Ru, oder Rh als aktives Metall basieren, sind
- 15 ebenfalls einsetzbar. Der Reaktor wird vorzugsweise als Wirbelschichtreaktor, als Monolithreaktor oder als Wandreaktor (mit Katalysator beschichtetes Rohr oder Rohrbündel) ausgestaltet. Es könnten aber auch Rohre verwendet werden, in welche katalytisch beschichtete
- 20 Bleche eingesetzt sind.
- In einer **6. Prozessstufe (A)** wird der Produktstrom gemäss dem ersten vorstehend beschriebenen Flussdiagramm unter Druck (200 bis 400 bar) auf etwa 50⁰C abgekühlt und in
- 25 einem geeigneten Apparat auf 0 bis 20⁰C nachgekühlt. Dabei bildet sich festes Wasser -Methan-Clathrat (oder Methanhydrat) . Dieser weisse Feststoff hat die ungefähre Zusammensetzung $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$. Damit kann Methan kostengünstig bei ca. -15⁰C und 1 atm als Feststoff
- 30 transportiert werden. Dieser Prozessschritt kann ebenfalls dazu benutzt werden, Methan vom CO₂ und den restlichen Gaskomponenten zu trennen.

Die so beschriebene Herstellung von Methanhydrat aus Biomasse

35 sowie die Bildung von Methanhydrat zur vereinfachten Abtrennung des Methans weist einen hohen Wirkungsgrad auf.

- Alternativ zur vorstehend beschriebenen 6. Prozessstufe (A) kann gemäss dem zweiten vorstehend beschriebenen Flussdiagramm eine **6. Prozessstufe (B)** gewählt werden, in der der Produktstrom auf ca. 50°C gekühlt und die Gasphase unter Druck von der Flüssigphase getrennt wird. In einem geeigneten Apparat (z.B. Waschkolonne, Membrantrennung, Adsorber) kann das Methan von den anderen Komponenten aus der Gasphase abgetrennt werden und steht dann unter hohem Druck (ca. 200 bis 400 bar) zur Verfügung. Dadurch entfällt ein Kompressionsschritt, um das Methan in Gasflaschen abzufüllen, als Treibstoff an einer Gastankstelle anzubieten oder ins Erdgasnetz einzuspeisen. Es ist ebenfalls denkbar, das komprimierte Gas direkt als Brennstoff in einem Gasturbinenprozess zu nutzen.

15

Hiernach bietet das Bereitstellen von Methan aus Biomasse unter einem für Erdgastankstellen und/oder für die Einspeisung ins Erdgasnetz, für die Abfüllung in Flaschen, oder die Verwendung als Brennstoff in Gasturbinen geeigneten Druck gemäss diesem zweiten Verfahren eine starke wirtschaftliche Verwertbarkeit.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Methan aus Biomasse, welches die nachfolgenden Verfahrensschritte aufweist:

- 5 a) aus der Biomasse wird ein Biomassebrei unter Einstellung eines gewünschten Trockenmasseanteils hergestellt,
b) der Biomassebrei wird unter Druck gesetzt,
c) zur Verflüssigung der festen organischen Bestandteile des Biomassebreis wird der Biomassebrei unter Druck erhitzt,
10 d) der so unter Druck gesetzte und erhitzte Biomassebrei wird weiter auf mindestens die der Mischung eigene kritische Temperatur erhitzt,
e) unter Druck und erhöhter Temperatur werden dabei ausgefallte Feststoffe von der fluiden Phase abgetrennt,
15 und
f) mittels eines Reaktors wird unter Druck und erhöhter Temperatur mindestens ein Teil der restlichen fluiden Phase zu einem methanreichen Gas vergast.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das unter Druck stehende methanreiche Gas von der restlichen Flüssigkeitsphase abgetrennt wird.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das methanreiche Gas unter Druck abgekühlt wird und das sich hierbei bildende feste Methanhydrat von den übrigen Gaskomponenten, insbesondere CO₂ und/oder Kohlenmonoxid und
30 Wasserstoff, sowie vorzugsweise von dem Restwasser getrennt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
35 das bei der Vergasung erzeugte Methan aus dem unter Druck stehenden methanreichen Gas, vorzugsweise unter Ausnutzung des Druckes, mittels einer Waschkolonne-, Membrantrennung-

oder Adsorberverfahrens von übrigen Gaskomponenten, insbesondere CO₂ und/oder Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, abgetrennt wird.

5 5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Verfahrensschritt a) die Biomasse durch Nassmahlung zerkleinert und unter Wasserzufuhr oder Wasserabtrennung auf
einen Trockenmasseanteil zwischen 5 bis 80 Massenprozent,
10 vorzugsweise 15 bis 40 Massenprozent, eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
zur Verbesserung der Pumpfähigkeit des Biomassebreis weitere
15 Zusatzstoffe, insbesondere Stärke oder Altöle, zugegeben werden.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
20 in dem Verfahrensschritt b) der Biomassebrei auf einen Druck im Bereich von 200 bis 400 bar gebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
25 der Biomassebrei nach dem Verfahrensschritt b) unter Druck auf 200 bis 400 °C, vorzugsweise auf 250 bis 350 °C, erhitzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass
30 zur besseren Erhitzung und Verflüssigung statische Mischelemente und/oder ein Katalysator, wie z.B. Zinkoxid, verwendet werden.

35 10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Verfahrensschritt d) das höhere Temperaturniveau

mindestens auf der der Mischung eigenen kritischen Temperatur liegt .

11. Verfahren nach Anspruch 10,

5 dadurch gekennzeichnet, dass
das höhere Temperaturniveau erreicht wird:

- durch einen externen Wärmeeintrag, z.B. über einen
Wärmetauscher mit einem Brenner/katalytischen Brenner, der
mit zurückgeführtem Produktgas gespiesen wird,

10 oder

- durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln, wie z.B.
Sauerstoff, Luft, Wasserstoffperoxid, Ammonium- und andere
Nitrate, sodass eine partielle Oxidation des Biomassebreis
eintritt.

15

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet, dass

Salze und restliche Feststoffe ausfallen und gesammelt
werden, wobei die gesammelten Ausfällungen kontinuierlich

20 oder periodisch vor der Vergasung aus dem Prozess ausgetragen
werden .

13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

25 in dem Verfahrensschritt f) ein Katalysator zur schnelleren
Einstellung der gewünschten Produktgas Zusammensetzung
eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,

30 dadurch gekennzeichnet, dass

der Katalysator als aktives Metall Nickel, Ruthenium oder
Rhodium enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14,

35 dadurch gekennzeichnet, dass

der katalytische Reaktor vorzugsweise als
Wirbelschichtreaktor, als Monolithreaktor, als Wandreaktor

oder als Rohrreaktor ausgestaltet wird, wobei zugehörige Rohre oder Rohrbündel mit dem Katalysator beschichtet werden oder in ein Rohr geschichtete katalytisch beschichtete Platten verwendet werden.

5

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Vergasung unter überkritischen Bedingungen ausgeführt wird.

10

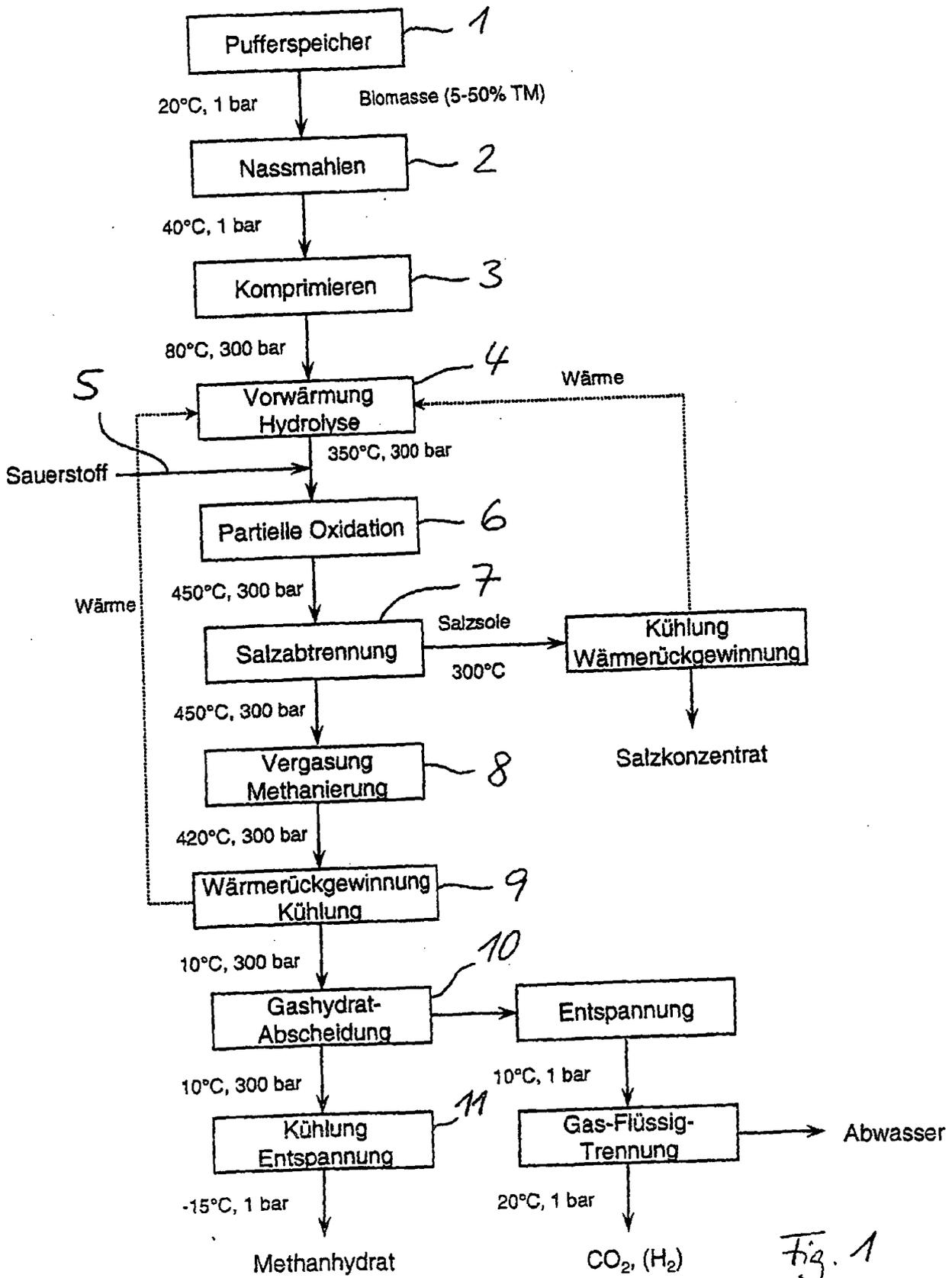


Fig. 1

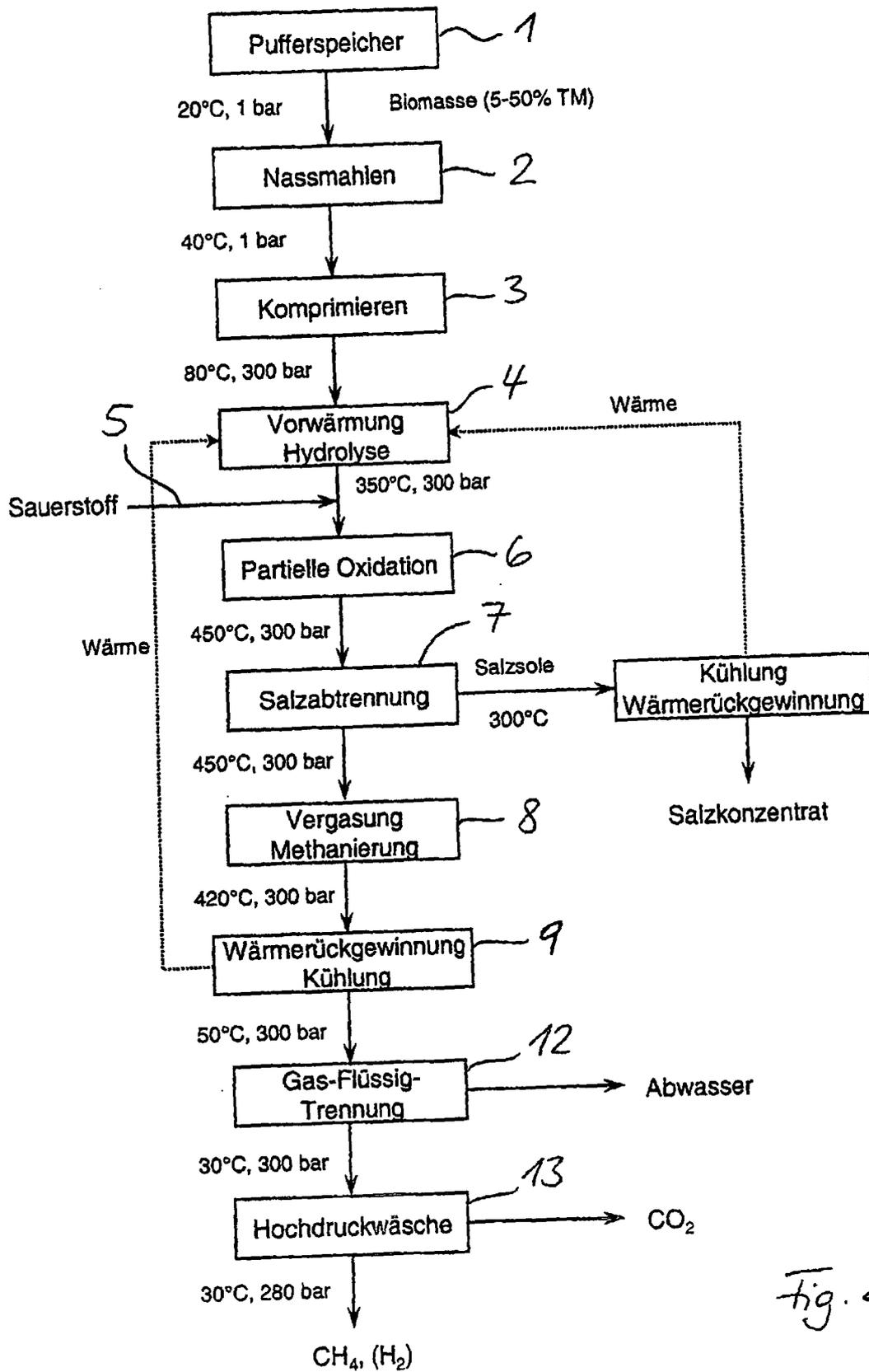


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/005837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10J3/00				
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) CIOJ C07C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No		
X	US 5 630 854 A (SEALOCK JR L JOHN [US] ET AL) 20 May 1997 (1997-05-20) abstract; figures column 3, line 1 - line 25 column 7, line 25 - line 35 column 8, line 4 - line 7 ----- -/--	1-16		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C	<input checked="" type="checkbox"/> 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 <p style="text-align: center;">9 November 2006</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">16/11/2006</p>			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Lapeyrere, Jean</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/005837

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	WO 96/30464 A (UNIV HAWAII [US]) 3 October 1996 (1996-10-03) abstract; figures page 3, line 35 - line 36 page 4, line 10 - line 17 page 4, lines 29,30 page 6, line 3 - line 8 page 7, line 14 - line 33 page 8, line 1 - line 6 page 8, line 25 - line 36 page 9, line 12 - line 18 page 9, line 26 - line 28 table 1 page 14, line 20 - line 27 -----	1-16
X	DE 196 34 111 A1 (EISENMANN ERNST DIPL ING FH [DE]) 26 February 1998 (1998-02-26) abstract; figures the whole document -----	1-16
P,A	EP 1 632 550 A (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]) 8 March 2006 (2006-03-08) abstract; figures Paragraph [0012] paragraphs [0015], [0016] paragraphs [0021], [0022] Paragraph [0029] -----	1
A	US 4 113 446 A (MODELL MICHAEL ET AL) 12 September 1978 (1978-09-12) abstract; figures column 2, line 36 - line 44 column 2, line 57 - line 60 column 3, line 33 - line 43 -----	1-16
A	EP 1 002 767 A2 (CENTER FOR COAL UTILIZATION [JP]; AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]) 24 May 2000 (2000-05-24) abstract; figures Paragraph [0025] -----	1-16
A	DE 31 33 670 A1 (KRAFTWERK UNION AG [DE]) 17 March 1983 (1983-03-17) abstract; figures -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/005837
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5630854	A	20-05-1997	NONE
WO 9630464	A	03-10-1996	AU 5381796 A 16-10-1996 DE 19681320 C2 29-06-2000 DE 19681320 TO 19-03-1998 EP 0820497 A1 28-01-1998 JP 11502891 T 09-03-1999 SE 9703448 A 25-11-1997
DE 19634111	A1	26-02-1998	NONE
EP 1632550	A	08-03-2006	DE 102004038491 A1 16-03-2006
US 4113446	A	12-09-1978	NONE
EP 1002767	A2	24-05-2000	JP 3057250 B2 26-06-2000 JP 2000153252 A 06-06-2000 US 6083409 A 04-07-2000
DE 3133670	A1	17-03-1983	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005837

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C10J3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
CIOJ C07C

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	<p>US 5 630 854 A (SEALOCK OR L JOHN [US] ET AL) 20. Mai 1997 (1997-05-20) Zusammenfassung; Abbildungen Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 25 Spalte 7, Zeile 25 - Zeile 35 Spalte 8, Zeile 4 - Zeile 7 ----- V--</p>	1-16

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

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. November 2006	16/11/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Lapeyrere, Jean

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo 96/30464 A (UNIV HAWAII [US]) 3. Oktober 1996 (1996-10-03) Zusammenfassung; Abbidungen Seite 3, Zeile 35 - Zeile 36 Seite 4, Zeile 10 - Zeile 17 Seite 4, Zeilen 29,30 Seite 6, Zeile 3 - Zeile 8 Seite 7, Zeile 14 - Zeile 33 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 6 Seite 8, Zeile 25 - Zeile 36 Seite 9, Zeile 12 - Zeile 18 Seite 9, Zeile 26 - Zeile 28 Tabelle 1 Seite 14, Zeile 20 - Zeile 27 -----	1-16
X	DE 196 34 111 AI (EISENMANN ERNST DIPL ING FH [DE]) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Zusammenfassung; Abbidungen das ganze Dokument -----	1-16
P,A	EP 1 632 550 A (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]) 8. März 2006 (2006-03-08) Zusammenfassung; Abbidungen Absatz [0012] Absätze [0015] , [0016] Absätze [0021] , [0022] Absatz [0029] -----	1
A	US 4 113 446 A (MODELL MICHAEL ET AL) 12. September 1978 (1978-09-12) Zusammenfassung; Abbidungen Spalte 2, Zeile 36 - Zeile 44 Spalte 2, Zeile 57 - Zeile 60 Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 43 -----	1-16
A	EP 1 002 767 A2 (CENTER FOR COAL UTILIZATION [JP] ; AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]) 24. Mai 2000 (2000-05-24) Zusammenfassung; Abbidungen Absatz [0025] -----	1-16
A	DE 31 33 670 AI (KRAFTWERK UNION AG [DE]) 17. März 1983 (1983-03-17) Zusammenfassung; Abbidungen -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/005837

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5630854	A	20-05-1997	KEINE	
WO 9630464	A	03-10-1996	AU 5381796 A	16-10-1996
			DE 19681320 C2	29-06-2000
			DE 19681320 TO	19-03-1998
			EP 0820497 A1	28-01-1998
			JP 11502891 T	09-03-1999
			SE 9703448 A	25-11-1997
DE 19634111	A1	26-02-1998	KEINE	
EP 1632550	A	08-03-2006	DE 102004038491 A1	16-03-2006
US 4113446	A	12-09-1978	KEINE	
EP 1002767	A2	24-05-2000	JP 3057250 B2	26-06-2000
			JP 2000153252 A	06-06-2000
			US 6083409 A	04-07-2000
DE 3133670	A1	17-03-1983	KEINE	