

(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  
9. Oktober 2008 (09.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/119525 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10G 1/08 (2006.01) C10G 45/00 (2006.01)  
C10G 3/00 (2006.01) C10G 69/02 (2006.01)  
C10B 53/02 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/002523

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. März 2008 (31.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
00536/07 3. April 2007 (03.04.2007) CH

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LIGNOSOL GMBH & CO. KG [AT/AT]; Parkring 18, A-8074 Grambach/Graz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESER-LINHART, Emil, A., J. [AT/AT]; Drossenweg 49, A-5020 Salzburg (AT).

(74) Anwalt: E. BLUM & CO. AG; Vorderberg 11, CH-8044 Zürich (CH).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: INSTALLATION AND METHOD FOR PRODUCING FUEL FROM BIOGENOUS RAW MATERIALS

(54) Bezeichnung: ANLAGE UND VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON TREIBSTOFFEN AUS BIOGENEN ROHSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing fuel from solid, biogenous raw materials. Said method is characterised in that a) a mixture containing i) comminuted, dried, biogenous raw material; ii) carrier liquid and iii) catalytically active material, is reacted without pressure, by heating to temperatures of between 300 - 400°C; b) the thus produced fuel is separated from the reaction mixture and is optionally hydrated and c) the remaining reaction mixture is optionally hydrated after being separated from the fuel and is recycled; Hydrogenation takes places at least on steps b) or c). The catalytically active material is selected from the group comprising a) active coal containing alkali metals, earth alkali metals and/or transition metals, in particular from the group Na, K, Ca, Mg, Cr, Cu, Zn; b) hydroxides and/or carbonates of Ca, Mg, K and Na either as isolated substances or as mixtures; c) natural, mineral aluminium oxide(s), which contain(s) montmorillite, Illite and/or smectit. The invention also relates to installations for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus festen, biogenen Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass a) ein Gemisch enthaltend i) zerkleinerten, getrockneten, biogenen Rohstoff; ii) Trägerflüssigkeit und iii) katalytisch aktives Material, unter Erwärmung auf 300 - 400°C drucklos zur Reaktion gebracht wird; b) der entstehende Treibstoff vom Reaktionsgemisch abgetrennt und gegebenenfalls hydriert wird und c) das verbleibende Reaktionsgemisch nach Abtrennung von Feststoffen gegebenenfalls hydriert und recycelt wird; wobei mindestens in Schritt b) oder c) eine Hydrierung erfolgt, und wobei das katalytisch aktive Material ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend a) Aktivkohle enthaltend Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und/oder Übergangsmetalle, insbesondere aus der Gruppe Na, K, Ca, Mg, Cr, Cu, Zn; b) Hydroxide und/oder Carbonate von Ca, Mg, K und Na entweder als Einzelstoff oder in Form von Mischungen; c) natürliche, mineralischen Tonerde (n), welche Montmorillit, Illit und/oder Smectit enthält / enthalten; sowie Anlagen zur Durchführung des Verfahrens.

WO 2008/119525 A1

**Anlage und Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren  
5 zur Erzeugung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen  
sowie Anlagen zur Durchführung des Verfahrens.

Zur Erzeugung von Treibstoffen aus biogenen  
Rohstoffen sind gemäss dem Stand der Technik verschiedene  
10 Verfahren vorgeschlagen worden, vgl. WO 2006/005350.

Das dort beschriebene Verfahren eignet sich,  
um Treibstoff aus biogenem Rohstoff herzustellen; dennoch  
ist dieses Verfahren mit gewissen Nachteilen behaftet. So  
15 ist die Trägerflüssigkeit in einigen Fällen nicht  
ausreichend stabil und/oder der gebildete Treibstoff muss  
noch nachbehandelt werden, um alle gesetzlichen Normen zu  
erfüllen. Ferner besteht ein Bedarf, die Menge der in  
diesem Verfahren gebildeten Nebenprodukte (insbesondere  
20 Kohle und Prozesswasser) zu reduzieren.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist  
daher die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens  
zur Erzeugung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen  
25 und die Bereitstellung einer entsprechenden Anlage. Von  
besonderer Bedeutung ist, eine wirtschaftlich operierende  
Anlage zur Verfügung zu stellen, die qualitativ hochwer-  
tige Produkte erzeugt, mit guter Ausbeute arbeitet und  
geltende Emissions-Grenzwerte erfüllt.

30

Die vorstehend umrissenen Aufgaben werden ge-  
mäss den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Die abhängigen  
Ansprüche stellen vorteilhafte Ausführungsformen dar. Die  
Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Erzeugung von  
35 Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen. Die Erfindung  
betrifft weiter eine Anlage zur Erzeugung von Treibstof-  
fen aus biogenen Rohstoffen.

Sofern sich aus dem direkten Zusammenhang keine andere Bedeutung ergibt, haben die folgenden Begriffe die hier angegebene Bedeutung

5                   „Biogene Rohstoffe“ bzw. „Biomasse“ bezeichnet die durch Lebewesen laufend biochemisch synthetisierten organischen Substanzen und daraus hergestellte oder extrahierte Folgeprodukte. Die biogenen Rohstoffe können, je nach produzierendem Organismus, in die Bereiche

10 pflanzliche, mikrobielle und tierische Biomasse gegliedert werden. Pflanzliche Biomasse umfasst beispielsweise Holz, Laub, Stroh, Kleie, Heu, Getreide, Pressrückstände aus dem Obst und Weinbau, Rübenschnitzel, Grünschnitt, Garten- und landwirtschaftliche Abfälle, aber auch

15 Folgeprodukte wie Restholzprodukte, Stärke, Zucker, Zellulose, Altpapier. Mikrobielle Biomasse umfasst beispielsweise getrockneten Klärschlamm, sowie Fermenter- und Gärrückstände. Tierische Biomasse umfasst beispielsweise Reste aus der Tierhaltung, der Fischindustrie und

20 Fleischindustrie, Restprodukte aus der Milch- und Käseindustrie aber auch Tiermehl. Biogene Rohstoffe können flüssig oder fest vorliegen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist weiterhin feste Biomasse bevorzugt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist

25 pflanzliche Biomasse bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Biomasse verwendet, welche Lignocellulose enthält („lignocellulosic biomass“), typischerweise mit einem Gehalt von mehr als 30 Gew-% an Cellulosen, insbesondere von mehr als 60 Gew-% an Cellulosen oder im wesentlichen

30 aus Lignocellulose besteht. Solch bevorzugte Biomasse kann aus Holzpflanzen oder einjährigen Pflanzen bestehen bzw. gewonnen werden, als Beispiele seien angeführt Holz verschiedener Quellen, (wie z.B. Baumstämme, insbesondere nicht industriell verwertbare Baumstämme, Äste, Bruch-

35 holz, Abfallholz von Holzverarbeitungsanlagen); Gartenabfälle und landwirtschaftliche Reststoffe (wie z.B. Stroh, Kleie und getrocknete Rübenschnitzel). Besonders bevor-

zugt wird Biomasse verwendet, welche getrocknet ist, typischerweise mit einem Gehalt von weniger als 33 Gew-% Wasser, insbesondere von weniger als 20 Gew-% Wasser.

„Treibstoffe“ sind dem Fachmann bekannt; der Begriff bezeichnet allgemein Kohlenwasserstoff-haltige Verbindungen und Gemische wie sie in Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt werden können. Insbesondere bezeichnet der Begriff Stoffgemische enthaltend C6-C25 Alkane, C6-C25 Alkene, C6-C25 Alkine, C3-C25 Cycloalkane, C3-C25 Cyloalkene und/oder C6-C25 Aromaten; diese Definitionen schliesst auch alkylsubstituierte Verbindungen wie z.B. Toluol oder Methylcyclohexan sowie verzweigte Verbindungen wie z.B. 2-Ethylhexan ein. Solche Stoffe und Stoffgemische, die bestimmte Normen für Treibstoffe nicht erfüllen aber als Vorprodukt geeignet sind, werden - je nach Kontext - als Produktöl oder Treibstoff bezeichnet.

„Trägerflüssigkeit“ bzw. „Trägeröl“ bezeichnet eine unter Reaktionsbedingungen weitgehend inerte oder inerte Flüssigkeit. Eine Flüssigkeit wird dann als „weitgehend inert“ betrachtet, wenn sie bei den herrschenden Reaktionstemperaturen noch nicht siedet (insbesondere einen Siedepunkt von  $>380-400^{\circ}\text{C}$  aufweist). Bevorzugt sind ferner solche Trägerflüssigkeiten, die in einem Reaktionszyklus zu mindestens 90% unverändert bleiben. Diese Flüssigkeit ist geeignet, den Katalysator und den biogenen Rohstoff zu suspendieren. Besonders geeignete Trägerflüssigkeit ist Schweröl, welches bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens laufend entsteht. Alternative Trägeröle, geeignet insbesondere beim Anfahren einer Anlage, sind Gasöl, Diesel oder deren Mischung. Weitere alternative Trägeröle sind synthetische paraffinische Grundöle mit einem Siedebereich über  $380^{\circ}\text{C}$ , insbesondere über  $400^{\circ}\text{C}$ , oder Polyethylenglykole mit entsprechender thermischer Stabilität. Die Trägerflüssigkeit ist mit dem biogenen Rohstoff und dem Katalysator während des Verfahrens in direktem Kontakt.

„Thermoöl“ bezeichnet eine Flüssigkeit zur indirekten Wärmeübertragung im erfindungsgemässen Verfahren. Geeignete Thermoöle sind dem Fachmann bekannt, und können auf Silikonölen oder Kohlenwasserstoffen basieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können beliebige, der Reaktionstemperatur angepasste Thermoöle verwendet werden. Das Thermoöl ist mit biogenen Rohstoff und Katalysator während des Verfahrens nicht in direktem Kontakt.

10 „katalytisch aktives Material“ bzw. „Katalysator“ bezeichnet allgemein Feststoffkatalysatoren aus einer der nachstehend genannten Gruppen I - III.

Gruppe I: Aktivkohle enthaltend Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und/oder Übergangsmetalle, insbesondere aus der Gruppe Na, K, Ca, Mg, Cr, Cu, Zn. Solche Aktivkohle-Katalysatoren können sich im Prozess bilden (*in situ*) oder extern zugeführt werden. Um eine *in situ* Bildung zu fördern und /oder die notwendige Katalysatorkonzentration einzustellen, kann aktivierte Kohle aus Vergasungsanlagen und/oder Biomassenasche aus externen BHKWs dem Prozess zugeführt werden.

Gruppe II: Hydroxide und/ oder Carbonate von Ca, Mg, Na und K (entweder als Einzelstoff oder in Form von Mischungen).

25 Gruppe III: Natürliche, mineralischen Tonerde(n), die typischerweise die aktiven Bestandteile Montmorriolit, Illit und/oder Smectit enthält/enthalten. Bevorzugt wird die Tonerde zuerst getrocknet und fein gemahlen (bspw. auf eine Grösse von 1-20 micron). Bevorzugt werden Tonerden verwendet, die mindestens 50% Massen-% eines Schichtsilikates, besonders bevorzugt Montmorriolit, Illit und/oder Smectit, enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator mit Trägerflüssigkeit vermischt, so dass dieser in Form einer Aufschlämmung vorliegt („Katalysatoraufschlämmung“).

Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Ausführungsformen, Bereiche usw. können beliebig miteinander kombiniert werden. Ebenso können  
5 einzelne Definitionen, Ausführungsformen usw. entfallen bzw. nicht relevant sein.

Fig. 1 zeigt schematisch ein Beispiel für eine erfindungsgemäße Anlage. Gezeigt werden in diesem  
10 Schema die beiden Haupteinheiten für Stoffumwandlung („Core Unit“) und Energiemanagement („Powerplant“), nicht jedoch die Rohstoffvorbereitung und die Verwertung der Produkte Kohle, Treibstoffe, Wasser.

Fig. 2 zeigt schematisch ein Beispiel für eine  
15 alternative Core unit der erfindungsgemäßen Anlage. Gezeigt wird hier die Integration einer Einheit zur Erzeugung von Wasserstoff aus der im Verfahren entstehenden Kohle und dem entstehenden Prozesswasser. Die Powerplant wird in Fig. 2 der Übersichtlichkeit wegen  
20 nicht gezeigt.

Fig. 3 zeigt schematisch ein Beispiel für eine alternative erfindungsgemäße Anlage, bei der eine Integration der Trägerölaufuhr in eine bestehende Erdöl-Raffinerie gegeben ist; die Power-Plant ist nur angedeu-  
25 tet.

Fig. 4 zeigt schematisch ein Beispiel für eine alternative erfindungsgemäße Anlage, bei der eine Erzeugung von biogenen Wasserstoff aus Glycerin via APR Prozess erfolgt; die Power-Plant ist nur angedeutet.  
30

Das erfindungsgemäße Verfahren und die entsprechende Anlage können sowohl als eigenes Verfahren bzw. Anlage ausgestaltet sein („Stand alone“), oder an einen weiteren Prozess bzw. Anlage gekoppelt sein. Diese  
35 Flexibilität bildet einen grundsätzlichen Vorteil der vorliegenden Erfindung. Nachfolgend wird die Erfindung, insbesondere Verfahren und die Anlage(n), unter Bezugnah-

me auf die Figuren näher erläutert. Zunächst wird dabei das erfindungsgemässe Verfahren in seiner Ausgestaltung als selbständiger Prozess erläutert, anschliessend Verfahrensvarianten, welche eine Integration in einen grösseren Produktionsverbund beschreiben. Nachfolgend werden dafür geeignete Anlagen beschrieben.

Ein **erster Aspekt** der Erfindung, ein Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen, wird nachstehend näher erläutert.

Die Erfindung betrifft demgemäss ein Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus festen und/oder flüssigen biogenen Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass a) ein Gemisch enthaltend i) zerkleinerten, getrockneten, biogenen Rohstoff; ii) Trägerflüssigkeit und iii) katalytisch aktives Material, unter Erwärmung auf 300 - 400°C drucklos zur Reaktion gebracht wird; b) der entstehende Treibstoff vom Reaktionsgemisch abgetrennt und gegebenenfalls hydriert wird und c) das verbleibende Reaktionsgemisch nach Abtrennung von Feststoffen (insbesondere der entstandenen Kohle) gegebenenfalls hydriert und rezykliert wird; wobei mindestens in Schritt b) oder c) eine Hydrierung erfolgt.

Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst daher ein oder zwei Hydrierungsschritte: Entweder wird die Trägerflüssigkeit, welche im Verfahren rezykliert wird, hydriert („Hydrierung des Trägeröls“; nach Schritt c) oder der im Verfahren erzeugte Treibstoff wird hydriert („Hydrierung des Produktöls“; nach Schritt b) oder rezyklierte Trägerflüssigkeit und erzeugter Treibstoff werden hydriert. Vorteilhaft erfolgen Hydrierungen nach Schritt b) und nach Schritt c), also nach Abtrennung des Treibstoffes aus dem Reaktionsgemisch und nach der Abtrennung der Feststoffe von der Trägerflüssigkeit.

Der Begriff „katalytisch aktives Material“ ist bereits vorstehend erläutert. Je nach Katalysatorwahl und verwendetem biogenen Rohstoff wird Katalysator von extern zugesetzt und/oder in situ gebildet. Katalysatoren der Gruppen II und III werden extern zugesetzt. Katalysatoren der Gruppe I können in situ gebildet werden und/oder zugesetzt werden. Es zeigt sich, dass bei der Verwendung von biogenem Rohstoff mit hohem Lignin- oder Aschegehalt (z.B. Holz oder Stroh) auf den externen Zusatz von Katalysator verzichtet werden kann.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens wird zumindest der erzeugte Treibstoff einer Hydrierung unterworfen. Durch diese Massnahme kann sichergestellt werden bzw. wird sichergestellt, dass der erzeugte Treibstoff alle Handelsnormen erfüllt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens werden Trägeröl und erzeugte Treibstoff jeweils einer Hydrierung unterworfen. Durch diese Massnahme wird zusätzlich eine verbesserte Stabilität des Gesamtprozesses bewirkt.

Nachfolgend werden die einzelnen Teilschritte des erfindungsgemässen Prozesses, insbesondere die besagten Hydrierungsschritte, näher erläutert.

**Katalytische Verölung (Schritt a):** Der Begriff biogener Rohstoff ist vorstehend erläutert. Typischerweise wird der Rohstoff „zerkleinert“ dem Reaktor zugeführt, d.h. in Form von Spänen, Schnipseln, Häcksel, Formstücken oder dergleichen so dass eine schnelle und vollständige Imprägnation und/oder Reaktion möglich ist. Welche Grösse geeignet ist, hängt vom verwendeten biogenen Material ab und kann in einfachen Versuchen bestimmt werden. Typischerweise sind 90% des dem Reaktor

zugeführten biogenen Rohstoffs 0.01- 10cm<sup>3</sup>, bevorzugt 0.2 - 5cm<sup>3</sup> gross. Bei der Verwendung von Holz hat sich eine Kantenlänge von ca. 0.5\*1.0\*1.0 cm als Obergrenze bewährt. Strohhäcksel kann so verwendet werden, wie es in der Landwirtschaft anfällt. Typischerweise wird der Rohstoff getrocknet, d.h. mit einer Restfeuchte von unter 20% dem Reaktor zugeführt. Die optimale Reaktionstemperatur hängt unter anderem von der Art des eingesetzten biogenen Rohstoffs ab und liegt bei 300-400°C. Für Holz liegt die bevorzugt Reaktionstemperatur bei 330-370°C (insbesondere:350-370°C), für Stroh bei 300-350°C (insbesondere:330-350°C), für andere Rohstoffe kann sie tiefer oder auch höher liegen. Die im Einzelfall optimale Temperatur kann anhand von Routineversuchen bestimmt werden. Eine grosse Bandbreite an biogenen Rohstoffen kann im vorliegenden Verfahren verwendet werden, wie vorstehend beschrieben. Das Produktöl fällt daher zunächst gasförmig an, so dass eine leichte Abtrennung gegeben ist.

Reaktionsschritt a) erfolgt „drucklos“, d.h. in einem Reaktor bei Normaldruck. Insbesondere aus sicherheitstechnischen Überlegungen wird auch bei drucklosen Reaktoren / Behältern typischerweise ein leichter Überdruck, von z.B. 20 - 40 mbar, eingestellt. Somit ist der Begriff „drucklos“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung als max. 100mbar über Normaldruck zu verstehen. Solche Drücke können gemäss Stand der Technik mittels handelsüblicher Überdruckventile eingestellt werden. Zweck des leichten Überdrucks ist es, das Eindringen von Umgebungsluft, und somit das Risiko der Bildung explosiver Gasgemische, zu minimieren. Dies kann bspw. mit im Verfahren gewonnenen / abgeschiedenen CO<sub>2</sub> erfolgen. Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren bei dem zumindest Schritt a) mittels CO<sub>2</sub> inertisiert wird, und wobei die Regelung der Inertisierung bevorzugt automatisiert erfolgt.

In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie hier beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass kein Katalysator dem Verfahren von extern zugefügt wird. Diese Ausführung ist besonders vorteilhaft bei biogenem Material mit hohem Gehalt an Lignocellulose und / oder Asche. Es wird davon ausgegangen, dass sich aus dem biogenen Material, insbesondere aus dem Ligninanteil, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein katalytisch aktives Material bildet.

10 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass Katalysator zusammen mit dem biogenen Rohstoff zu Beginn des Verfahrens und/oder nach der Imprägnation und vor der Reaktion zugefügt wird. Der Katalysator kann als Feststoff oder als Suspension/Aufschlammung in den Reaktor zugeführt werden. Das im erfindungsgemässen Verfahren verwendete katalysatisch aktive Material wurde bereits vorstehend beschrieben. Sofern Katalysator als Suspension zugegeben wird, ist die im Verfahren benutzte Trägerflüssigkeit das bevorzugte Suspensionsmittel. Das Verhältnis von katalytisch aktivem Material zu Trägerflüssigkeit kann in einem weiten Bereich variiert werden. Einerseits ist eine hohe Katalysatorkonzentration wünschenswert, andererseits muss eine einfache und sichere Handhabung in der Anlage gewährleistet sein. Typischerweise enthält eine Katalysatorsuspension 10 - 90 Massen-% katalytisch aktives Material, bevorzugt 20 - 75 Massen-%, beispielsweise 50 Massen-%. Wird Tonerde als Katalytisch aktives Material eingesetzt, so enthält diese bevorzugt 20 - 75 Massen-% Montmorriolit, Illit und/oder Smectit und besonders bevorzugt 50 % Massen-% Montmorriolit, Illit und/oder Smectit. In einer alternativen Ausführungsform wird eine Tonerde als Katalysator verwendet die andere als die oben genannten Schichtsilikate enthält. Bevorzugt wird der Katalysator wie vorstehend beschrieben in einer Menge von 0,3 - 6,0 Gew-% des zerkleinerten Rohstoffes demselben

zugegeben. Bevorzugt wird der Katalysator in Trägeröl aufgeschlämmt zugegeben.

**Produktölabtrennung (Schritt b):** Die Reaktionsprodukte des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich in 4 Gruppen aufteilen: i) nicht kondensierbare Gase; ii) Produktöl; iii) Prozesswasser und iv) Kohle. Die Auftrennung dieser einzelnen Gruppen ist an sich bekannt. In einer beispielhaften Variante werden zunächst die bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Produkte (Gase, Produktöl, Prozesswasser) abgetrennt, aus diesem Produktstrom werden dann die nicht kondensierbaren Gase abgetrennt und schliesslich werden die wässrige Phase (Prozesswasser) von der nicht-wässrigen Phase (Produktöl) getrennt. Geeignete Vorrichtungen für die einzelnen Operationen sind dem Fachmann bekannt und können anhand der Produktströme ausgelegt werden. Das anfallende Produktöl erfüllt entweder sofort die vorstehend genannten Kriterien eines „Treibstoffes“ oder muss noch nachbehandelt werden (z.B. Rektifikation, Phasentrennung, Entgasen, Hydrieren), um diese Kriterien zu erfüllen.

Gemäß vorliegendem Verfahren kann das Produktöl hydriert werden, muss aber nicht. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Produktöl katalytisch zu hydrieren. Mit diesem Verfahrensschritt wird die Qualität des Produktöls verbessert, da ggf. vorliegende Alkene in die entsprechenden Alkane überführt werden und gleichzeitig ggf. vorhandene unerwünschte Begleitstoffe entfernt werden. Durch diesen Verfahrensschritt kann sichergestellt werden, dass das erzeugte Produktöl die aktuellen Handelsnormen für Treibstoffe erfüllt. In Abhängigkeit von den gewählten Verfahrensparametern, der Anlagengestaltung und dem eingesetzten biogenem Material können so bspw. die Qualitätskriterien eines Normdiesels nach gegenwärtig gültiger DIN EN 590 beim Phosphor-, Stickstoff-, Schwefel-, Chlor- und Wassergehalt, sowie der Oxydationsstabilität, erfüllt werden. Der für den

Hydrierungsschritt benötigte Wasserstoff kann von extern zugeführt werden oder im Verfahren selbst erzeugt werden (vgl. unten; Steam-Reforming, Watergasshift). Prinzipiell kann die Hydrierung des Produktöls an beliebiger Stelle  
5 erfolgen; als besonders geeignet hat es sich erwiesen, die Hydrierung nach dem Separator und der Wiederaufwärmung, unmittelbar vor der Rektifikation vorzusehen. Geeignete Hydrieranlagen für die vorliegenden Stoffgemische sind an sich bekannt und Stand der Technik z.B. bei  
10 der Fetthärtung oder auch in Raffinerien der Erdölverarbeitung. Die folgenden Verfahrensparameter haben sich für die Hydrierung als vorteilhaft erwiesen: i) Temperatur: 100 - 350°C; ii) Druck: 3 - 50 bar; iii) Verweilzeit: 5 - 30 min. Geeignete Katalysatoren für die vorliegenden  
15 Stoffgemische sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich; vorteilhaft sind heterogene Katalysatoren bei denen das katalytisch aktive Metall / aktive Metallverbindung auf einen inerten Träger aufgebracht ist. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird der Katalysator  
20 als Festbett in zwei Teilen aufgebaut, wobei die beiden Teile unterschiedliche Hydrierkatalysatoren enthalten; typische Höhen des Katalysatorbettes sind 20 - 200 cm. Bevorzugt ist der obere Bereich als Ni/MoS Festbett ausgebildet. Bevorzugt ist der untere Bereich als Pd/Pt  
25 Festbett ausgebildet. Diese Auftrennung führt zu besonders guten Resultaten, da der obere Bereich mit einem „robusten“ Katalysator die Abscheidung von Katalysatorgiften (insbesondere schwefelhaltige Verbindungen) bewirkt wohingegen der untere Bereich eine Alkanisierung  
30 mit hohem Wirkungsgrad sicherstellt. Die hier beschriebene katalytische Hydrierung des Produktöls ist grundsätzlich ähnlich der nachstehend beschriebenen Hydrierung der Trägerflüssigkeit, wobei für die Hydrierung des Produktöls im Allgemeinen von einem kleineren Durchsatz und  
35 höherer Jodzahl auszugehen ist. Auf die dort gemachten Ausführungen wird daher verwiesen.

**Trägerölrecycling (Schritt c):** Die in erfindungsgemässen Verfahren gebildeten Feststoffe sind im wesentlichen Kohle mit einer vergleichsweise hohen inneren Oberfläche bzw. hoher Porosität (wie Aktivkohle). Das  
5 Abtrennen der gebildeten Kohle vom verbleibenden Reaktionsgemisch (im Wesentlichen dem Trägeröl) kann auf an sich bekannte Art erfolgen. Bevorzugt erfolgt eine kontinuierliche Abtrennung, z.B. mittels eines Dekan-  
10 ters. Vorteilhaft erfolgt die Abtrennung der gebildeten Kohle im strömungsberuhigten unteren Teil des Reaktors. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Abtrennung der Kohle aus dem Reaktor zusammen mit anhaftendem Trägeröl.

Das Gemisch Kohle / Trägeröl kann in einem  
15 oder mehreren nachfolgenden Behandlungsschritten voneinander getrennt werden, wobei solche Trennoperationen an sich bekannt sind. So kann diese Trennung aufgrund der Schwerkraft / Zentrifugalkraft und/oder extraktiv -  
20 thermisch (d.h. Lösungsmittelextraktion und Abdampfen des Schweröls, ggf. bei reduziertem Druck) und / oder auch rein extraktiv erfolgen. Ferner können auch Kombinationen dieser Prinzipien angewendet werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform erfolgt die Abtrennung zweistufig, zunächst Trennung durch  
25 Zentrifugalkraft (z.B. Dekanter) gefolgt von thermischer Trennung.

In einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Abtrennung Trägeröl / Kohle durch extraktive Trennung, gefolgt von einer thermischen Trennung. In der  
30 Extraktionsstufe sind als Extraktionsmittel geeignet: aromatische Lösungsmittel (bspw. Toluol), aliphatische Lösungsmittel (bspw. Hexan, Heptan, Cyclohexan) oder Mischungen daraus. Eine geeignete Menge an Extraktionsmittel ist 100 - 500 Gew-% des Trägerölgehaltes, typischerweise 300 Gew-% des Trägerölgehaltes. Die in der  
35 Extraktion erhaltene Flüssigphase („Miscella“) wird ggf. filtriert und anschliessend destillativ in Lösungsmittel

und Trägeröl getrennt. Solche Extraktionsverfahren sind allgemein bekannt und werden im Bereich der Restentölung von Ölsaaten genutzt. Die verbleibende, trägeröl-arme Kohle wird in einem weiteren Schritt thermisch behandelt („getoastet“), um so den verbleibenden Lösungsmittelgehalt weiter zu reduzieren. Typischerweise wird ein Gehalt von < 0.5 Gew-% an Lösungsmittel in der Kohle erzielt; dieser Verlust an Lösungsmittel kann durch externe Zufuhr oder bevorzugt durch die Leichtfraktion des gebildeten Produktöls gedeckt werden. Eine thermische Integration der genannten Destillations- und Toast-Schritte in den Gesamtprozess verbessert die Energiebilanz.

Das zurück gewonnene Trägeröl wird nachfolgend bevorzugt zunächst einem Hydrierungsschritt unterworfen und dann dem Verfahren wieder zugeführt (recyliert), z.B. zur Imprägnierung des biogenen Materials (s.u.) oder in Schritt a). Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Trägeröl einem Hydrierungsschritt zu unterwerfen, um so die Stabilität und Recyclierbarkeit des Trägeröls zu verbessern. Ohne sich an eine Theorie gebunden zu fühlen wird davon ausgegangen, dass bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen Eliminierungsreaktionen am Trägeröl stattfinden, welche unter Wasserstoff-Verlust zur Bildung von Doppelbindungen führen. Da für einen erfindungsgemäßen Verfahrensablauf ein laufender Ersatz des Wasserstoffdefizits als notwendig betrachtet wird, bietet es sich an, das Trägeröl nach Entfernung der Kohle im Rückfluss vom Dekanter einem Hydrierungsschritt, bevorzugt einer katalytischen Hydrierung, zuzuführen.

Geeignete Hydrieranlagen für die vorliegenden Stoffgemische sind an sich bekannt und z.B. Stand der Technik bei der Fetthärtung oder der Erdölverarbeitung. Die folgenden Verfahrensparameter haben sich für die Hydrieranlage als vorteilhaft erwiesen: i) Temperatur: 100 - 350°C; ii) Druck: 3 - 50 bar; iii) Verweilzeit: 5 - 30 min. Geeignete Katalysatoren für die vorliegenden Stoffgemische sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich; vorteilhaft

sind heterogene Katalysatoren bei denen das katalytisch aktive Metall / aktive Metallverbindung auf einen inerten Träger aufgebracht ist. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird der Katalysator als Festbett in zwei

5 Teilen aufgebaut: i) oberer Bereich als Ni/MoS Festbett ii) unterer Bereich als Pd/Pt Festbetträger, eine typische Betthöhe ist im Bereich von 20 - 200 cm. Diese Auftrennung führt zu besonders guten Resultaten, da der obere Bereich mit einem „robusten“ Katalysator die

10 Abscheidung von Katalysatorgiften (insbesondere S,N,P,Cl und O-haltige Verbindungen) bewirkt wohingegen der untere Bereich eine Alkanisierung mit hohem Wirkungsgrad sicherstellt. Vorteilhaft erfolgt die Hydrierung an einem Katalysatorfestbett, an dem Wasserstoff von unten nach

15 oben, und Trägeröl im Gegenstrom, also von oben nach unten durchströmt wird. Der für den Hydrierungsschritt benötigte Wasserstoff kann von extern zugeführt werden oder im Verfahren selbst erzeugt werden (vgl. unten; Steam-Reforming, Watergasshift). Allfällig entstehende

20 Reaktionsgase, wie H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCl, e.t.c. können dabei kontinuierlich in die Produktgasleitung abgeleitet werden. Dieser Verfahrensschritt bewirkt somit einerseits, das Trägeröl aus dem alkenischen in den alkani-

25 seinen Ausgangszustand zurück geführt wird (um so auch seine vermutete Funktion als Wasserstoff - Donator zu erfüllen), und andererseits, dass unerwünschte Substanzen wie z.B. Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffhaltige Verbindungen (welche z.B. über den Rohstoff einge-

schleppt, im Trägeröl fixiert sein können) zu entfernen.

30

Weitere vorteilhafte und/oder bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens werden nachstehend beschrieben.

35

**Hydrierung:** Wie vorstehend beschrieben wird das Trägeröl und/ oder das Produktöl im erfindungsgemässen Verfahren hydriert. Bevorzugt werden sowohl Träger-

als auch Produktöl hydriert. Je nach verwendetem biogenem Rohstoff und Betriebsbedingungen der Anlage wird 1-10 Gew-%, bevorzugt 2-5 Gew-%, z.B. 4.0 Gew-% Wasserstoff zur Hydrierung benötigt (jeweils bezogen auf 100% =  
5 Eintrag biogenen Rohstoff). Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren, in welchem diese Wasserstoffmengen eingespeist werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren wie  
10 hier beschrieben, in einem im Kreis geführten Trägeröl, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Trägerölkreis nach Entfernung der gebildeten Feststoffe (z.B. durch einen Dekanter) und ggf. regenerativer Wiederaufheizung eine kontinuierliche katalytische Hydrierstufe angeordnet  
15 wird. Bei dieser Hydrierstufe werden Trägeröl und Wasserstoff bevorzugt im Gegenstrom geführt. Ferner wird der benötigte Wasserstoff extern zugeführt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Hydrierstufe ist in der Ableitung des alkani-  
20 schen Öles eine infrarotspektrometrische Messeinrichtung angeordnet. Durch diese Maßnahme ist eine einfache und effiziente Kontrolle des Hydriererfolges gegeben, sowie die Möglichkeit auf Basis dieser Messung die Verfahrensparameter der Hydrierung einzustellen.

25 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wie die Hydrierstufe der Produktölhydrierung so ausgelegt, dass das Produktöl nach erfolgter Hydrierung eine ausreichende Oxydationsstabilität gemäß DIN EN 12205 aufweist.

30

Prinzipiell können beliebige, dem Fachmann bekannte, Wasserstoffquellen verwendet werden, einschließlich reinem H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>-haltige Gasgemische.

In einer Ausführungsvariante der Hydrierstufe  
35 wird daher kommerziell erhältlicher Wasserstoff (z.B. über eine feste Leitung oder in Druckgefäßen) verwendet. Dies führt zu geringen Investitionskosten, hat aber den

Nachteil, dass kommerzielles H<sub>2</sub> typischerweise nicht biogen, d.h. nachhaltig, erzeugt ist.

In einer weiteren Ausführungsvariante der Hydrierstufe wird daher Wasserstoff eingesetzt, welcher aus der Umsetzung des im Verfahren abgetrennten Feststoffes durch Steam-Reforming mit anschliessendem Watergas-shift erzeugt wird, als Reaktoren dafür wären z.B. „Heatpipe-Reformer“ geeignet. Details zu dieser Ausführungsform sind nachstehen im Kapitel „Kohleverwertung“ gegeben. Vorteilhaft an dieser Ausführungsform ist, dass der für die Hydrierung verwendete Wasserstoff als biogen anzusehen ist.

In einer weiteren Ausführungsvariante der Hydrierstufe wird Wasserstoff eingesetzt, welcher aus der Umsetzung von Glycerin gewonnen wird; dies ist nachfolgend („zweiter Aspekt“) beschrieben.

In einer weiteren Ausführungsvariante der Hydrierstufe wird Wasserstoff eingesetzt, welcher aus Erdgas mittels Steam-Reformings mit anschließender Watergasshift-Reaktion hergestellt wird. Diese Verfahrensführung kann sich bei Berücksichtigung der Gesamtkosten für Investition und Betrieb der Anlage anbieten.

**Imprägnierung:** In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass zunächst zerkleinerter, getrockneter, biogener Rohstoff bei 150 - 200°C mit Trägerflüssigkeit imprägniert wird. Die Menge an nötiger Trägerflüssigkeit für das Imprägnieren hängt unter anderem von der Körnung und der Struktur des jeweiligen biogenen Rohstoffes ab. Da das Trägeröl typischerweise sowohl auf die Oberfläche des Rohmaterials aufzieht als auch in die Poren einzieht, bindet feines poröses Rohmaterial mehr Trägeröl als Rohmaterial, welches grob und/oder ohne Poren ist. Ein Bereich von 100-300 % Trägerölaufnahme, bezogen auf atro (absolut trockenes) Rohmaterial, ist typisch. Da das getränkte

Rohmaterial in der Folge in den Reaktor gefördert wird, und somit Trägeröl aus dem Imprägnator mitnimmt, muss dieser Verlust durch Rückführung von Trägeröl ausgeglichen werden. Bei dieser Verfahrensvariante werden

5 Imprägnierung und Reaktion in einer Anlage durchgeführt, was eine verbesserte Wärmekopplung und einfachere Reaktionsführung bewirkt. Alternativ kann biogenes Rohmaterial extern mit Trägerflüssigkeit imprägniert und angeliefert werden. Unter Imprägnieren ist die innige

10 Vermischung von Trägerflüssigkeit mit zerkleinertem biogenen Rohstoff zu verstehen, wobei der Rohstoff zumindest teilweise von Trägerflüssigkeit getränkt wird. Überraschender Weise wird bei den vergleichsweise hohen Temperaturen der erfindungsgemässen Imprägnierung noch

15 keine wesentliche Zersetzung des biogenen Materials (insbesondere bei der Verwendung von Holz) beobachtet. Gleichzeitig wird ein Grossteil des im Ausgangsmaterial vorhandenen Wassers zu Verfahrensbeginn ausgetrieben, was einen insgesamt geringeren Massenstrom in den nachfolgenden

20 Reaktionsschritten bewirkt.

Die Zusammensetzung der Biomasse (z.B. Schwefel- und Stickstoffgehalt) beeinflusst ebenfalls die Nachbehandlungsschritte zur Erzeugung von Treibstoffen.

25 **Gase:** In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die während der Imprägnation gebildeten Gase separat kondensiert werden. Die bei der Imprägnation entstehenden Gase enthalten

30 überwiegend Wasserdampf, der aus der Verdampfung des kapillaren Wassers (Feuchtigkeit) des biogenen Rohstoffs entsteht, wohingegen der bei der Reaktion entstehende Mischdampf nur einen Wasserdampfgehalt im Wesentlichen entsprechend dem in der Reaktion selbst entstehenden

35 chemischen Prozesswasseranteil enthält. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, beide Gasströme separat zu kondensieren und ggf. separat weiterzubehandeln.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die während der Reaktion gebildeten Gase separat kondensiert werden. Wie oben  
5 ausgeführt ist es ggf. vorteilhaft, die Gase aus Imprägnator und Reaktor wegen ihres unterschiedlichen Wassergehaltes separat zu kondensieren und dann einer ggf. nötigen Weiterbehandlung zu unterziehen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft  
10 die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die während der Reaktion gebildeten Gase separat kondensiert werden und die kondensierten Gase in Ihre Phasen aufgetrennt und separat weiterverarbeitet werden. Der aus den Reaktoren austre-  
15 tende Mischdampf bildet nach der Kondensation typischerweise eine nicht kondensierbare gasförmige Phase (d.h. eine Phase, deren Komponenten bei Normalbedingungen im überwiegend gasförmig sind) und drei flüssige Phasen: eine Produktölphase, eine wässrige Phase und eine  
20 Schwerölphase. Zur optimalen Stoff- und Energienutzung im Verfahren bietet es sich an, diese drei flüssigen Phasen über die unterschiedliche Dichte zu trennen und separat weiter zu verarbeiten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft  
25 die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahren gebildeten, nicht kondensierbaren Gase teilweise oder vollständig einem Gasmotor zugeführt werden. Für die gebildeten Gase stehen verschiedene Verwendungen offen; sie können  
30 entweder abgefackelt werden, in einem Gasmotor verbrannt werden oder in einem Träger gelöst / adsorbiert werden. Die einzelnen Verfahren können auch miteinander kombiniert werden. Welche Verwendung getroffen wird, hängt u.a. von wirtschaftlichen und (sicherheits-)technischen  
35 Überlegungen ab. Bevorzugt wird ein Grossteil oder die gesamte anfallende Gasmenge einem Gasmotor zugeführt, um

eine optimale Energieausnutzung (thermisch / elektrisch) des eingesetzten biogenen Rohstoffs zu ermöglichen.

**Power Plant:** In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahren gebildeten Treibstoffe teilweise oder vollständig einem Dieselmotor zugeführt werden. Für die gebildeten Treibstoffe stehen verschiedene Verwendungen offen: Sie können entweder (ggf. nach weiterer Veredlung) kommerzialisiert werden, oder im Rahmen betriebsinternen Bedarfs weiter verwendet werden. Bei Zufuhr zu einem Dieselmotor kann so den Eigenenergiebedarf der Anlage teilweise oder vollständig gedeckt werden. Welche Verwendung getroffen wird, hängt u.a. von wirtschaftlichen Überlegungen und der Produktqualität ab.

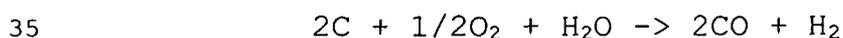
In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die Abgase der Motoren einer Wärmerückgewinnung zugeführt werden. Diese Massnahme verbessert die Energiebilanz der Anlage.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die Motoren der Erzeugung elektrischer Energie dienen. In einer Ausführungsform werden alle entstehenden Gase zur Energieerzeugung verwendet. In einer weiteren Ausführungsform wird der Dieselmotor jedoch nur insoweit zur Energieerzeugung verwendet, wie es zum Eigenbedarf der erfindungsgemässen Anlage notwendig ist.

**Kohleverwertung:** In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die als Reaktionsprodukt gebildete Kohle kontinuierlich abgetrennt wird und die abgetrennte Kohle mit entstehendem Produktwasser unter Luftabschluss gemischt wird. Die

Mischung unter Luftabschluss ist vorteilhaft, da die abgetrennte Kohle zunächst sehr heiss ist und bei Luftzutritt sofort selbsttätig abbrennen würde. Der gebildete Kohleschlamm ist eine gängige Form für den Transport und die Verwendung von feinteiliger Kohle / Kohlestaub. Diese Verfahrensvariante erlaubt gleichzeitig die Entsorgung von ggf. verunreinigtem Produktwasser ohne weitere Aufreinigung desselben.

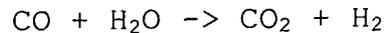
In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren wie vorstehend beschrieben dadurch gekennzeichnet, dass die als Reaktionsprodukt gebildete Kohle mit Wasser, bevorzugt mit dem entstandenen Produktwasser, einem Steam-Reforming mit anschließender Watergasshift Reaktion unterworfen werden. In diesem Reaktionsschritt werden im Wesentlichen Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet; der Ausdruck „im wesentlichen“ verweist darauf, dass aufgrund der verunreinigten Ausgangsprodukte und thermodynamischer Gesetzmässigkeiten keine einheitliche Reaktion stattfindet. Neben den gewünschten Produkten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> entstehen auch andere Gase (C<sub>(1-4)</sub> H<sub>(4-10)</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, ...) sowie Asche. Im erfindungsgemässen Verfahren fallen typischerweise 15 - 20% der Rohstoffmenge als Restkohle an. Ferner werden im Verfahren 20 - 25% an Prozesswasser erzeugt. Das Prozesswasser entsteht hauptsächlich durch Dehydroxylierung / Dehydratisierung der Biomasse im Reaktor; es wird typischerweise nach der ersten Kondensation abgeschieden, bspw. an einem statischen Phasentrenner. Der Kohlevergasungs - Verfahrensschritt, als steamreforming - watergasshift- Prozess bekannt und auch in der Erdölindustrie verwendet, umfasst die Reaktionsschritte i) autothermes oder allothermes steamreforming und ii) watergasshift-Reaktion. Der erste Teilschritt kann durch die folgende Summenformel vereinfacht dargestellt werden:



wobei „C“ für die eingesetzte Kohle steht.

Dieser Teilschritt ist endotherm, der Energiebedarf kann

durch Aufheizen des Reaktors (allotherm) oder durch O<sub>2</sub> Zugabe (autotherm) gedeckt werden. Typischerweise wird die Reaktion bei 750 - 950 °C, z.B. 800°C und 3 - 50 bar, z.B. 20 bar, durchgeführt. Die gebildete Asche verlässt  
5 den Reaktor unten. Der zweite Teilschritt kann durch die folgende Summenformel vereinfacht dargestellt werden



wobei das Kohlenmonoxid aus der vorhergehenden Reaktion stammt; dieser Teilschritt ist leicht  
10 exotherm, und wird typischerweise bei 200 - 400°C, 20 bar durchgeführt. Das entstehende Gasgemisch kann direkt in die Hydrierung eingesetzt werden oder zunächst in seine Komponenten auf an sich bekannte Art getrennt werden. Formal können daher mittels zwei C Atomen drei H<sub>2</sub>  
15 Moleküle (autotherm) oder vier H<sub>2</sub> Moleküle (allotherm) erzeugt werden; somit liefern 15 - 20% Holzkohle (welche typischerweise im erfindungsgemässen Verfahren anfallen) 3,75 - 5,0% Wasserstoff, bezogen auf den Rohstoff Holz. Es zeigt sich, dass diese Menge ausreichend ist, den  
20 Wasserstoffbedarf des Verfahrens zu decken. Überschüssiger Restwasserstoff kann zur Versorgung eines angeschlossenen Gasmotors verwendet werden. Mittels des Verfahrensschrittes Steam-Reforming mit anschliessendem Watergas-shift gelingt es, die Reststoffmenge des  
25 Gesamtverfahrens zu reduzieren und gleichzeitig den Wasserstoffbedarf teilweise oder vollständig zu decken.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Stufe des Steam-Reformings dadurch gekennzeichnet, dass Sauerstoff zur Erzeugung der gewünschten Prozesstem-  
30 peratur zugeführt wird. Durch die dosierte Zuführung von Sauerstoff, z.B. reinem Sauerstoff, wird eine partielle Oxidation der Kohle bewirkt, wodurch die Temperatur erhöht wird und der Energiebedarf gedeckt werden kann.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird der Steamreformer mittels sogenannter Heatpipes  
35 extern (allotherm) beheizt („heatpipe-reformer“), wobei die H<sub>2</sub>-Ausbeute um ca. 30% erhöht werden kann.

**CO<sub>2</sub> - Verwertung:** Die Gase welche von Reaktor sowie vom ggf. vorhandenen Steamreformer bzw. APR Reformer abgeleitet werden, enthalten CO<sub>2</sub>, typischerweise 5 bis zu 50%. Gase, die einer Hydrierung oder einem Gasmotor zugeleitet werden, sollten möglichst arm oder frei von CO<sub>2</sub> sein. Ferner ist es ein generelles Ziel, die Bildung und Abgabe von CO<sub>2</sub> an die Atmosphäre zu vermeiden. In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist es daher vorgesehen, CO<sub>2</sub> 10 reiche Gase in einer Aminwäsche mit anschließender thermischer Behandlung der kreislaufgeführten Waschflüssigkeit zu behandeln. Solche Aminwäschen, geeignete Waschflüssigkeiten und Betriebsparameter sind im Stand 15 der Technik bekannt und durch einfache Routineversuche bestimmbar. Das so abgetrennte CO<sub>2</sub> kann in einer weiteren Feinreinigung behandelt werden, um so bestimmte Reinheitsklassen, z.B. für die Verwendung in Lebensmitteln, zu erhalten.

20

Die einzelnen Schritte des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich gemäss den nachfolgend genannten, besonders vorteilhaften Ausführungsvarianten zusammenfassen:

25

Variante I:

1. ggf. Zerkleinerung und Vortrocknung des biogenen Materials auf unter 20 % Restfeuchte
2. Imprägnation des erhaltenen biogenen Materials mit Trägeröl bei ca. 200°C und ggf. Abtrennung der entstehenden Gase 30
3. drucklose Reaktion des imprägnierten biogenen Materials in Gegenwart des katalytisch aktiven Materials und Trägeröls bei 300-400°C im Reaktor und Abtrennung des entstehenden Mischdampfes
- 35 4. Abtrennung der gebildeten Kohle und des Trägeröls vom Reaktionsgemisch
5. Auftrennung von Kohle/Trägeröl

6. Hydrierung des Trägeröls und Rezyklierung des Trägeröls in Schritt 2 oder 3
7. ggf. Steamreforming und Watergasshift Reaktion der gebildeten Kohle und Zufuhr des gebildeten Wasserstoffs in Schritt 6.
8. Isolierung und ggf. Hydrierung von Produktöl aus dem Mischdampf der Schritte 2 und 3
9. ggf. CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus den Gasen der Schritte 3, 4 und 8.

10

## Variante II:

1. drucklose Imprägnation des biogenen Materials in Gegenwart von Trägeröl in einem Imprägnator bei 150 - 200°C
- 15 2. drucklose Reaktion des imprägnierten biogenen Materials in Gegenwart von Trägeröl und katalytisch aktiven Material bei 300-400°C in einem Reaktor und Abtrennung des entstehenden Mischdampfes
3. Abtrennung der gebildeten Kohle und des Trägeröls vom Reaktionsgemisch
- 20 4. Auftrennung von Kohle/Trägeröl
5. Hydrierung des Trägeröls und Recyclierung des Trägeröls in Schritt 1
6. ggf. Steamreforming und Watergasshift Reaktion der gebildeten Kohle und Zufuhr des gebildeten Wasserstoffs in Schritt 5.
- 25 7. Isolierung und ggf. Hydrierung von Produktöl aus dem Mischdampf der Schritte 1 und 2.

30

Ein Vorteil der erfindungsgemässen Verfahrensführung ist die günstige Energie- und Massenbilanz.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Verfahrensführung ist die Robustheit des Prozesses sowohl in Bezug auf Qualitätsschwankungen beim biogenen Rohstoff als auch in Bezug auf die notwendigen Anlagenteile.

35

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Verfahrensführung ist, dass lediglich ein Reaktor im

Verfahren benötigt wird sowie alle flüchtigen Komponenten verdampft werden, und somit ein getrennter Verdampfungsbehälter entfallen kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen  
5 Verfahrensführung ist, dass die Zerkleinerung des biogenen Rohstoffs nur am Anfang des Gesamtprozesses erfolgen muss und eine Zerkleinerung zwischen den einzelnen Prozessschritten entfallen kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen  
10 Verfahrensführung ist, dass ein vielfaches Rezyklieren des Trägeröls ermöglicht wird.

In einem **zweiten Aspekt** betrifft die Erfindung ein Verfahren wie hier beschrieben, welches in einem  
15 Produktionsverbund integriert ist; insbesondere ein Verfahren welches mit einem Verfahren zur Rohöl-Verarbeitung oder mit einem Verfahren zur Biodiesel-Herstellung gekoppelt ist. Unter dem Begriff „Kopplung“ wird hier der Produktionsverbund zwischen Anlagen  
20 verstanden, bei der Stoff- und/ oder Energieströme ausgetauscht werden.

**Kopplung mit Rohölverarbeitung (Rohöl-Raffinerie):** In einer Ausführungsform betrifft die  
25 Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus festen biogenen Rohstoffen wie vorstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Trägerflüssigkeit aus dem Sumpfrückstand einer Vakuumdestillationsanlage für die Rohölverarbeitung  
30 (Raffinerie) besteht und wobei besagte Trägeröflüssigkeit in einem Anteil von 30 bis 90% der gebildeten Treibstoffmenge in Reaktionsschritt a) laufend zugegeben wird. Bei dieser Verfahrensvariante dient das Trägeröl einerseits als laufender Wasserstoffdonator für das  
35 Produktöl, andererseits wird es selbst gespalten. Das Trägeröl führt so zu einer Anreicherung der Dieselfraktion im Produktöl; weiterhin nimmt insgesamt durch den

überlagerten Spaltprozess des Trägeröls der olefinische Anteil im Produktöl zu.

Für alternative, vorteilhafte und bevorzugte  
5 Verfahrensvarianten wird auf die vorstehenden Ausführungen, betreffend die Teilschritte a) und b), verwiesen.

Trägeröl: Bei der Verarbeitung von Rohöl in einer Raffinerie erfolgt zuerst die atmosphärische  
10 Destillation, danach die Vakuumdestillation. Bei der Vakuumdestillation bleibt ein schwerer Rückstand („Vakuum-Sumpf“) zurück. Dieser besteht vorwiegend aus paraffinischen C<sub>20</sub> - C<sub>35</sub> Alkanen (Siedebereich >400°C) und ist als Trägeröl im erfindungsemässen Verfahren geeignet, da  
15 es einerseits gesättigt (d.H. wasserstoffreich) ist und andererseits einen genügend hohen Siedebereich hat (d.H. bei dem beschriebenen Temperaturen des Reaktors von 330 bis 370°C noch flüssig bleibt und erst nach Spaltung verdampft).

20 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass der Vakuum-Sumpf in einem Fluid-Catalytic-Craker („FCC“) mit Hilfe eines Katalysators bei 450 - 550°C in der Gasphase zu leichteren Fraktionen gecrackt wird. Bei diesen Verfahren wird auch eine erhebliche Menge an Koks  
25 gebildet, der in der Folge den Katalysator belegt und somit deaktiviert. Daher muss der Katalysator laufend durch Abbrennen des Kokes durch Luftzusatz in einem Regenerator aufbereitet und danach wieder dem Prozess  
30 zugeführt werden. Somit ist das Verfahren in einer Raffinerie aufwändig und wenig vorteilhaft. Es besteht daher ein Bedarf, den Vakuum-Sumpf einer alternativen Aufarbeitung / Verwendung zuzuführen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die  
35 im erfindungsgemässen Verfahren laufend entstehenden biogenen Monomere spaltend auf den Vakuum-Sumpf wirken. Dabei zeigt sich, dass als Spaltprodukt vorwiegend eine

C13 - C17 Dieselfraktion entsteht. Parallel wird aus dem Vakuumsumpf laufend Wasserstoff auf die polymerisierenden biogenen Monomere übertragen und somit diese in Alkene/Alkane verwandelt. Endprodukt dieser Reaktionen ist ein Produktöl mit einem höheren Alken- und Dieselanteil, verglichen mit dem vorstehend genannten Verfahren. Als vorteilhaft hat es sich herausgestellt, dass der als Trägeröl eingespeiste Vakuumdestillatrückstand zumindest 30% und höchstens 90% betragen soll, um stabile (bzw. weitgehend stabile) Trägeröl-Zustand ohne Hydrierung erreichen zu können.

Als besonders günstig hat sich bei dieser Verfahrensvariante gezeigt, dass auf die Hydrierung im Trägerölkreislauf verzichtet werden kann und lediglich eine Hydrierung des Produktöls erforderlich ist. Diese Verfahrensvariante bietet Vorteile für den Betreiber der Anlage zur Herstellung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen, da der Entfall der Hydrierung im Trägerflüssigkeits-Kreis eine wesentlich einfachere und preiswertere Anlage ergibt. Ferner bietet diese Variante des Verfahrens Vorteile für den Betreiber der Raffinerie, da eine Verringerung des Durchsatzes des FCC Crackers bewirkt wird, was eine erhebliche Kostenreduktion bewirkt. Ferner wird der Dieselanteil im Produkt erhöht.

Da bei dieser Verfahrensvariante erhebliche Mengen an Trägerflüssigkeit benötigt werden, ist es zweckmäßig, die Anlage zur Erzeugung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen im Nahbereich einer Raffinerie zu errichten oder in eine Raffinerie zu integrieren.

#### **Kopplung mit Biodiesel-Herstellung:**

Biodiesel kann durch Umesterung von biogenen Ölen (z.B. Rapsöl) hergestellt werden, wobei Glycerin als Nebenprodukt anfällt. Eine nützliche Verwendung dieses Glycerins ist wünschenswert. In einer Ausführungs-

form betrifft die Erfindung daher ein Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus festen biogenen Rohstoffen wie vorstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass in der (den) Hydrierstufe(n) Wasserstoff eingesetzt wird, 5 welcher aus der Umsetzung mit Glycerin gewonnen wird. Die Herstellung von Wasserstoff aus Glycerin ist als „APR-Verfahren“ (aqueous phase reforming) dem Fachmann bekannt. Das APR Verfahren findet typischerweise in einem katalysierten Flüssigphasen-Reformer bei ca. 240°C, 60 10 bar statt. Das dabei entstehende Gasmisch „super natural gas“ (35%H<sub>2</sub>, 25% C<sub>1-4</sub> Alkane, 40%CO<sub>2</sub>) kann nach CO<sub>2</sub>-Abtrennung, z.B. mittels Aminwäsche, direkt in die Hydrierung eingesetzt werden. Sofern das als Ausgangsprodukt notwendige Glycerin aus der Umesterungs-Reaktion der 15 Biodiesel-Herstellung stammt, wäre es als biogen anzusehen. Das hier beschriebene Verfahren würde daher die Biodiesel-Herstellung im Sinne einer Synergie ergänzen und erweitern.

20 Neben den hier (als zweiter Aspek) spezifisch beschriebenen Möglichkeiten das erfindungsgemäße Verfahren zu integrieren / zu kopplern, sind weitere Möglichkeiten dieser Beschreibung und den Ansprüchen zu entnehmen. Ferner sind die beschriebenen Varianten das 25 Verfahren der Erfindung zu koppeln auch auf die entsprechenden Anlagen anwendbar.

Ein **dritter Aspekt** der Erfindung, eine Anlage geeignet zur Durchführung der vorstehenden Verfahren, 30 wird nachstehend näher erläutert.

In einer Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage (vgl. Fig.1):

- ggf. einen beheizbaren Imprägnator (in dem die 35 Trägerflüssigkeit mit dem zerkleinerten biogenen Rohstoff bei 150 - 200°C gemischt wird und wobei kapillares Wasser entweicht) welcher von

- einem beheizbaren Reaktor (in dem ggf. nach Zugabe des katalytisch aktiven Materials im Wesentlichen die Polymerstruktur und das Lignin der Zellulose des biogenen Rohstoffes bei 280 - 370°C zerlegt werden, der Mischdampf (enthaltend H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und Carbonsäuren) abgeschieden wird und gleichzeitig die Polymerisation der entstandenen Monomere stattfindet) gefolgt ist, welcher
  - ggf. von einer oder mehreren Vorrichtungen zum Trennen von Kohle/Öl Mischungen (in dem das Trägeröl teilweise oder vollständig von der gebildeten Kohle abgetrennt wird; „Dekanter“, „Extraktor“) gefolgt ist, welcher von
  - einem katalytischen Hydrierreaktor (in dem das abgetrennte Trägeröl hydriert wird) gefolgt ist welcher mit dem Imprägnator und dem Reaktor verbunden ist;
- sowie
- einem Kondensator, welcher mit dem Reaktor verbunden ist (und die Gasphase des Reaktors aufnimmt), welcher von
  - einem Phasentrenner (zur Trennung von wässriger Phase, Produktölphase und Schwerölphase) gefolgt ist welcher
  - ggf. von einem katalytischen Hydrierreaktor (zur Hydrierung des Produktöls) gefolgt ist, welcher ggf. von
  - einer Rektifikationskolonne (zur Isolierung des gewünschten Treibstoffs) gefolgt ist.

30

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage zusätzlich einen Steamreformer und Wassergasshift-Reaktor, (zur Umsetzung von Kohle und Prozesswasser zu Wasserstoff und CO<sub>2</sub>) welcher der Vorrichtungen zum Trennen von Kohle/ÖL nachgeschaltet ist. Dieses Anlagenteil versorgt die Hydrierreaktoren mit Wasserstoff.

35

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage ferner eine Zerkleinerungsvorrichtung (zur Zerkleinerung des zugeführten biogenen Rohstoffes (im Fall von Holz zu Spänen)), welche dem Imprägnator vorgeschaltet ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage einen getrennten Kondensator (zur Abtrennung des im Imprägnator erzeugten freien und kapillaren Wassers aus der Gasphase) welcher dem Imprägnator zugeordnet ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage einen Kondensator (zur Abtrennung des im Reaktor entstehenden Mischdampfes) welcher dem Reaktor zugeordnet ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage einen Dreiphasentrenner (zur Auftrennung des im Kondensator erzeugten Kondensates) welcher dem Kondensator zugeordnet ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage einen Gasmotor welcher einen Teil oder alle in der Anlage anfallenden Gase (aus Imprägnator, Kondensator, Rektifikation, und Hydrierung) verbrennt und so zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung dient.

30

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage einen Dieselmotor, welcher einen Teil oder alle in der Anlage erzeugten Produktöle verbrennt und so zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung dient.

35

In einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemässe Anlage Schnecken zum Transport der Reaktionsmischung aus den zwei Behältern Imprägnator und Reaktor in den jeweils nachfolgenden Anlagenteil. Durch diese Maßnahme wird erreicht, dass beim Feststofftransport durch die Anlage auch nichtauflösende Grobstoffe wie z.B. Sand, Metallteile etc. sicher durch die Anlage geführt werden. Somit dient diese Maßnahme der Verbesserung von Betriebs- und Anlagensicherheit.

Die erfindungsgemässe Anlage kann stationär und modular aufgebaut sein. Je nach Anlagengrösse, kann der Durchsatz bei kleinen Anlagen (beispielsweise für die Landwirtschaft) 5 Tonnen biogener Rohstoff, bei Grossanlagen bis zu mehreren tausend Tonnen biogener Rohstoff pro Tag betragen, offensichtlich abhängig von der Dimensionierung der gesamten Anlage hinsichtlich deren Einsatz. Die Dimensionierung der Anlage kann über eine Vergrösserung/ Verkleinerung der einzelnen Anlagenteile erfolgen oder durch Parallelschaltung von Anlagenteilen.

Die einzelnen Anlagenteile der erfindungsgemässen Anlage wie hier beschrieben (Imprägnator, Reaktor Dekanter, Extraktor, Kondenser, Phasentrenner, Hydrierreaktor(en), Steamreformer, ...) sind an sich bekannt und ganz oder teilweise kommerziell erhältlich. Die Auswahl geeigneter Dimensionen, Materialien, Einbauten usw. liegt im Rahmen des technischen Fachwissens.

30

Wie aus den vorstehenden Ausführungen deutlich wird, sind die Anlagenteile Imprägnator, Reaktor, Dekanter, Entöler, Trägeröl-Hydrierreaktor in Reihe hintereinander geschaltet. Aus verschiedenen Gründen (z.B. Betriebssicherheit, Flexibilität) kann es wünschenswert oder notwendig sein, einzelne Anlagenteile um parallel geschaltete weitere Anlagenteile zu ergänzen. So

können z.B. zwei parallel betriebene Imprägnatoren von einem Reaktor gefolgt sein oder mehrere Reaktoren von einem Dekanter gefolgt sein. Dies trifft auch auf die nebengeordneten Anlagenteile wie Kolonnen, Verbindungs-  
5 leitungen, Pumpen usw. zu. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind solche Alternativen mit umfasst und werden nicht jeweils separat benannt. Insbesondere kann der Reaktor durch zwei hintereinander geschaltete Reaktoren 1 und 2 ersetzt werden; wobei der zweite Reaktor vorteilhaft bei einer um 0-30°C höheren Temperatur gefahren  
10 wird.

Die erfindungsgemäße Anlage kann mit lediglich einer Zerkleinerungsvorrichtung betrieben werden; insbesondere ist eine Dispergierung zwischen Imprägnator  
15 und Reaktor nicht notwendig. Dadurch kann die Menge an notwendigem Trägeröl reduziert werden und insgesamt die Wärmebilanz verbessert werden.

Die erfindungsgemäße Anlage kann mit einem einfachen Temperaturprofil gefahren werden. Jeder Behälter (Imprägnator, Reaktor) wird bei einer spezifischen Temperatur betrieben; eine gestufte Temperaturführung ist nicht notwendig. Dies erhöht die Anlagensicherheit  
20 und ist auch beim Scale-up von Vorteil.

Nachfolgend werden die einzelnen Anlagenteile im Detail beschrieben sowie vorteilhafte / bevorzugte Ausführungsformen dargelegt. Die Ausführung von Rohren,  
30 Ventilen, Stellgliedern, Messeinrichtungen wird nicht im Detail beschrieben, da dies im Bereich des allgemeinen Fachwissens liegt. Generell wird eine optimale Wäremausnutzung angestrebt, indem z.B. Abwärme über Wärmetauscher der Anlage zurückgeführt wird und thermische Isolierung  
35 an allen relevanten Stellen vorgesehen ist.

**Zerkleinerer/ Vortrockner:** Sofern der verwendete biogene Rohstoff nicht im ausreichenden Mass zerkleinert ist, wird dieser in eine erste Zerkleinerungsvorrichtung eingebracht. Diese kann beispielsweise eine Hacke, ein Schredder oder eine Mühle sein, in welcher eine Zerkleinerung des zugeführten Rohstoffes bis zu einer Korngrösse von 1 - 5 mm oder kleiner, stattfindet. Im Fall von Holz werden Späne mit Abmessungen in diesem Bereich erzeugt. Der zerkleinerte Rohstoff wird darauf ggf. einer Trockenanlage zugeführt. In dieser wird der Rohstoff mittels warmer Luft von üblicherweise einem Trockengehalt von 50 - 60% auf einen Trockensubstanz-Gehalt von über 80% vorgetrocknet. Wie stark der Rohstoff vorgetrocknet wird ist wenig kritisch und hängt im Wesentlichen von der Auslegung des nachfolgenden Imprägnators ab. Der zerkleinerte und vorgetrocknete Rohstoff wird von der Trockenanlage über entsprechende Transporteinrichtungen mit beispielsweise Förderbändern oder Förderschnecken in eine Schleuse eingetragen. Diese Schleuse dient zum Luftabschluss des nachfolgenden Imprägnators und kann als Zellenradschleuse ausgebildet sein.

**Imprägnator:** Im Imprägnator erfolgt das Einweichen, Tränken und Imprägnieren des zerkleinerten biogenen Rohstoffs. Im Imprägnator wird im Wesentlichen das verbliebene freie und kapillare Wasser des biogenen Rohstoffs verdampft. Der Imprägnator wird vorteilhaft durch die erzeugte Abwärme der Auspuffgase des Gasmotors / Dieselmotors über einen Thermoölkreislauf auf 150-200°C indirekt erhitzt. Es wurde gefunden, dass bis 200°C noch keine gravierende chemische Veränderung der Holzstruktur erfolgt und eine möglichst hohe Temperatur im Imprägnierbehälter insgesamt Energie in den folgenden Reaktoren spart. Der Dampf wird bevorzugt getrennt von den anderen Kondensationsanlagen mittels eines mit Kühlwasser gekühlten Wärmetauschers kondensiert. Das Kondensat kann

in einen Sammel-tank zusammen mit dem später entstehenden Prozesswasser abgeleitet werden. Der nicht kondensierende Gasanteil des Dampfes kann (z.B. mittels eines Gebläses) zu einem Gasmotor geleitet werden. Der Austrag von Trägeröl erfolgt bevorzugt nur mehr durch das Anhaften am festen biogenen Rohmaterial. Die Menge an ausgetragem Trägeröl kann 100-300 % der atro Rohmaterialmenge betragen. Der schlussendlich vollständig mit Trägeröl durchtränkte biogene Rohstoff sinkt wegen seiner höheren Dichte im Imprägnierbehälter ab. In einer vorteilhaften Ausführung erfolgt die Festlegung des Durchsatzes an biogenen Rohstoff über eine Dosier- und Wägeeinrichtung in der noch trockenen Zuführeinrichtung zum Imprägnator. In einer vorteilhaften Ausführung ist der Imprägnator mit einem Rührwerk ausgestattet, um den Wärmeübergang zu verbessern. In einer weiteren vorteilhaften Ausführung ist der Imprägnator im Gasraum mit Glockenböden versehen, um die Aerosolbildung bei der Wasserverdampfung zu minimieren. Bevorzugt sind zwei Glockenböden vorgesehen. In einer vorteilhaften Ausführung erfolgt der Austrag des imprägnierten Rohmaterials in den Reaktor über einen Schneckenförderer, wobei abtropfendes Trägeröl geodätisch über einen Siebboden zurück in den Imprägnierbehälter geleitet werden kann und der imprägnierte biogene Rohstoff in den folgenden Reaktor von oben abgeworfen wird. In einer vorteilhaften Ausführung erfolgt die Trägerölaufuhr niveaugeregelt sowohl aus dem Sumpfprodukt der im Folgenden beschriebenen Rektifikationsanlage, als auch aus dem gereinigten, wieder erhitzten Zentrat des im Folgenden beschriebenen Dekaners.

**Reaktor:** Im Reaktor erfolgt nach Zugabe oder in situ Bildung des Katalysators im Wesentlichen die Zerlegung der Polymerstruktur des biogenen Rohstoffes (insbesondere Zellulose) zu Monomeren. Gleichzeitig beginnen auch die Auftrennung der Ringstrukturen am Sauerstoffatom durch CO<sub>2</sub> Bildung und damit die katalyti-

sche Abtrennung der Sauerstoffatome (Dehydratisierung und Decarboxylierung) im Wesentlichen zu H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und Carbonsäuren die den Reaktor über die Gasphase verlassen. Des Weiteren findet die Umwandlung („Polymerisation“) der  
5 entstandenen Monomere zu C<sub>6</sub> bis C<sub>25</sub> Alkanen und C<sub>6</sub> bis C<sub>25</sub> Alkenen statt. Die Zugabe der Katalysatoraufschlammung erfolgt bevorzugt am Auswurf der Zuführschnecke. Die Trägerölaufuhr zum Reaktor erfolgt vorteilhaft aus dem gereinigten wiederaufgeheizten Rücklauf des Zentrates des  
10 Dekanters ggf. über die im Gasraum eingebauten Glockenböden. Die Temperatur im Reaktor wird durch Beheizung (z.B. elektrisch) auf 300-400°C, bevorzugt auf 330 - 370°C, besonders bevorzugt auf 350°C eingestellt. Vorteilhaft ist eine rasche Erhitzung des mit Trägeröl  
15 getränkten Rohmaterials (200°C im Eintrag) auf über 300°C, bevorzugt auf 330-370°C, da dadurch die Produktausbeute positiv beeinflusst und die Kohleproduktion minimiert wird. Im Allgemeinen wird innerhalb von 2 min 90% des Reaktionsumsatzes (zu Produktöl, Wasser, Kohle  
20 und Gas) erzielt und innerhalb von 30 min 100% des Reaktionsumsatzes erzielt. In einer vorteilhaften Ausführung ist der Reaktor mit einem Rührorgan ausgestattet, um so die Turbulenz im Behälter zu erhöhen und die Bildung von Belägen an den Heizflächen zu verhindern.  
25 Vorteilhaft ist die Verwendung eines Rührorgans mit angebauten Wischern, so dass eine Durchmischung sichergestellt ist und gleichzeitig die Reinhaltung der Wandungen sichergestellt ist. In einer vorteilhaften Ausführung ist der Reaktor so gestaltet, dass sich im unteren Bereich  
30 eine strömungsberuhigte Zone befindet, in welcher sich die ggf. entstandene körnige Kohle zusammen mit noch nicht aufgelöstem Rohmaterial absetzt. In einer vorteilhaften Ausführungsform ist der Reaktor mit einem oder mehreren (bevorzugt zwei) Glockenböden ausgerüstet,  
35 welche die Aerosolbildung und damit die Verschleppung von Trägeröl in die Dampfphase zu minimieren. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird der Mischdampf des

Reaktors (welcher im wesentlichen Wasserdampf, Produktöldampf und mitgeschlepptes Trägerölaerosol (bis 50%) enthält) dem folgenden Kondensator (zugeführt).

5                   **Dekanter:** Im Dekanter wird die gebildete Kohle von anhaftendem Trägeröl getrennt. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird ein Schneckendekanter verwendet, bei dem die Kohle durch Zentrifugalkraft (z.B. bei 3000-4000g) vom Trägeröl getrennt wird. Typischerweise wird ein Restölgehalt von 40-50 m-% erzielt und  
10                   stichfeste Kohle erhalten. Diese Kohle kann einem nachfolgenden Extraktor zugeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das heiße kohlehaltige Trägeröl (Temperatur: typischerweise 370°C) auf kleiner  
15                   100°C abgekühlt. Da gleichzeitig das gereinigte Zentrat des Dekanters bei höheren Temperaturen sowohl dem Imprägnator (bspw. 200°C) und dem Reaktor (bspw. 370°C) zugeführt werden muss, kann im Zulauf des Dekanters ein regenerativer Wärmetausch Trägeröl/Zentrat mittels zwei  
20                   Wärmetauschern erfolgen. Vorteilhaft wird ein dritter kühlwassergekühlter Wärmetauscher installiert, welcher eine verbesserte Regelung der Zulauftemperatur des Dekanters (z.B. max. 100°C) ermöglicht.

25                   **Extraktor:** Im Extraktor wird die gebildete Kohle von Resten des anhaftenden Trägeröls befreit; geeignete Lösungsmittel sind vorstehend beschrieben. (Gegenstromprinzip; Band-/Karusellextraktor) wobei das  
30                   Trägeröl sich mit dem Lösungsmittel vollständig mischt, d.H. in diesem in Lösung geht. Das Lösungsmittel wird danach in einer Destillationsanlage verdampft und in den Extraktor zurückgeführt. Das als Sumpffraktion verbleibende Trägeröl wird in den Trägerölkreis rückgeführt.

35                   **Nacherhitzer:** In einer vorteilhaften Ausführungsform sind nach den regenerativen Wärmetauschern im Zentratrücklauf für den Imprägnator und den Reaktor sind

Nacherhitzer vorgesehen. Solche Nacherhitzer können für den Imprägnator mit Thermoöl und für den Reaktor elektrisch beheizt sein.

5                   **Hydrierreaktor für Trägeröl:** In diesem Reaktor wird Trägeröl, welches in Folge der vorgehenden Reaktionsschritte Doppelbindungen enthält, hydriert. Ferner werden ggf. vorhandene Sauerstoff- Schwefel- oder Stickstoffhaltige Verbindungen hydriert und entfernt,  
10 wobei entstehende Gase (z.B. H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) kontinuierlich in die Produktgasleitung abgeleitet werden. Geeignet sind katalytische Festbettreaktoren, wie sie an sich im Stand der Technik bekannt sind. Vorteilhaft werden solche Reaktoren im Gegenstrom betrieben, wobei das zu hydrierende Produktöl von oben den Reaktor durchläuft, während  
15 der Wasserstoff den Reaktor von unten, d.h. im Gegenstrom, durchläuft. Der Katalysator wird vorzugsweise als Festbett in zwei Teilen aufgebaut: Im oberen Bereich als Ni/MoS Festbett zur Abscheidung von Katalysatorgiften, im unteren Bereich als Pd/Pt Festbett zur Alkanisierung mit hohem Wirkungsgrad. Eine geeignete Hydrieranlage hat typisch folgende Verfahrensparameter: Temperatur: 100 - 350°C; Druck: 3 - 50 bar; Verweilzeit: 5 - 30 min; Betthöhe: 20 - 200 cm.

25

**Kohleschlammbehälter:** In einer alternativen Ausführungsform wird die Kohle welche aus dem Extraktor stammt einem Kohleschlammbehälter zugeführt und unter Luftabschluss mit einem Teil oder dem gesamten Wasserkondensat des Prozesses vermischt (und dabei abgelöscht).  
30 Bevorzugt wird das gesamte Wasserkondensat zugeführt. Allfällig entstehende Gase werden dem Gasmotor zugeleitet. Der entstandene Kohleschlamm kann als Heizmaterial verwertet werden. Der Behälter ist vorteilhaft mit einem  
35 Rührwerk ausgestattet.

**Kondenser:** In einer bevorzugten Ausführungsform wird der entstandene Mischdampf aus dem Reaktor einer Kondensationsanlage zugeleitet. Vorteilhaft umfasst die Kondensationsanlage zunächst einen mit Produktöl  
5 gekühlten Röhrenwärmetauscher (zur Aufheizung des Produktöles der Rektifikationsanlage und damit der Wärmerückgewinnung), gefolgt von einem kühlwassergekühlten Wärmetauscher („Kondenser“) in welchem auf ca. 35°C abgekühlt wird. Typischerweise fällt ein Mischkondensat  
10 aus drei Phasen an. Der nicht kondensierende Gasanteil kann am unteren Ende des Kondensers (z.B. über einen Tropfenabscheider und nachgeschaltetem Ventilator) dem Gasmotor zugeführt werden.

**Phasentrenner:** In einer bevorzugten Ausführungsform wird das im Kondenser erhaltene Mischkondensat einem Phasentrenner zugeführt. Das Mischkondensat besteht  
15 typischerweise aus einer öligen Phase mit einer Dichte von ca. 0,835g/cm<sup>3</sup>, einer wässrigen Phase mit einer Dichte von ca. 1,03g/cm<sup>3</sup> und einer teerigen schweren Phase mit einer Dichte von ca. 1,3g/cm<sup>3</sup> und kann statisch unter Einfluss der Gravitation in drei nicht mischbare  
20 Flüssigphasen getrennt werden. Dies kann über Tauchwehre und entsprechend angeordneten Überläufen in einem kommunizierenden Abscheider aufgrund der Unmischbarkeit und des Dichteunterschiedes, erfolgen. Vorteilhaft werden die erhaltenen Flüssigkeiten drei Zwischenbehältern  
25 zugeführt um dann einer weiteren Behandlung zugeführt zu werden.

30

**Zwischenbehälter:** Die drei Produkte, die ölige Phase, die wässrige Phase und die teerige Schwerphase werden unterschiedlich weiterbehandelt oder entsorgt. Bevorzugt werden die drei Phasen weiterbehandelt. Dabei  
35 wird die ölige Phase (bestehend aus den Treibstoffkomponenten und bis 50% Trägeröl) vorteilhaft zuerst einem Zentrifugal - Separator zugeführt um Schwerölkomponenten

und Trübstoffe abzutrennen, welche bspw. der teerigen Schwerphase zugeführt werden können. Das erhaltenen-Zentrat kann einem Vorerhitzer in Form des im Mischdampfstrom eingebauten Röhrenwärmetauschers zugeleitet und  
5 wiederum erwärmt und über einen trägerölerhitzten Nachwärmetauscher auf schlussendlich 250-350°C erhitzt werden. Damit ist bereits der Temperaturbereich für die Produktölhydrierung erreicht die hier folgen kann. Danach entspannt das erhitzte Öl in die Rektifikationskolonne wo  
10 die Treibstoffkomponente verdampft.

**Hydrierreaktor für Produktöl:** Wie vorstehend beschrieben ist eine Hydrierung des Produktöls nicht zwingen nötig, kann aber vorteilhaft für das Produkt  
15 sein. Die Notwendigkeit einer Produktölhydrierung hängt u.a. ab vom eingesetzten biogenen Material, dem verwendeten Katalysator sowie den Verfahrensparametern. Zweck dieses Reaktionsschrittes ist es, den noch teilweise alkenischen Produktölstrom zu sättigen und von ggf.  
20 vorliegenden unerwünschten Begleitstoffen zu reinigen. Diese Hydrierung stellt eine Möglichkeit dar, die Erfüllung der aktuellen Handelsnormen für Treibstoffe (z.B. der Qualitätskriterien eines Normdiesels nach aktueller DIN EN 590 beim Stickstoff-, Schwefel-,  
25 Phosphor-, Chlor- und Wassergehaltgehalt, sowie der Oxydationsstabilität) sicher zu stellen. Der Hydrierreaktor für Produktöl kann prinzipiell ähnlich dem Hydrierreaktor für Trägeröl aufgebaut werden, weswegen auf dessen Beschreibung verwiesen wird. Bei der Auslegung ist zu  
30 beachten im Allgemeinen die Produktölhydrierung bei kleinerem Durchsatz und höherer Jodzahl erfolgt als die Trägerölhydrierung.

**Rektifikation:** Die Rektifikation hat die Aufgabe, die endgültige Trennung der Treibstoffkomponenten  
35 vom Trägeröl durchzuführen. Die Rektifikation solcher Produktgemische ist an sich bekannt, die Wahl der

Apparate und Betriebspunkte wird im Wesentlichen durch die gewünschte Produktzusammensetzung bestimmt. So ist bspw. in einer Vakuumdestillationskolonne bei einem Druck von ca. 50 mbar Absolutdruck aufgrund der unterschiedlichen Siedebereiche von Trägeröl und Produktöl eine Trennung durch einfache Destillation möglich. Bei einer geregelten Temperatur von ca. 250°C verdampft nur die Treibstoffkomponente, die Trägerölkompone mit einem Siedebereich von 300 - 400°C verbleibt im Sumpfprodukt und wird teilweise oder vollständig (bevorzugt vollständig) in den Imprägnator rückgeführt. Danach kann die weitere fraktionierte Kondensation im Aufwärtsstrom mittels eines luftgekühlten, in die Kolonne eingebauten Röhrenwärmetauschers auf eine Trenntemperatur von 100-120°C erfolgen, wobei das anfallende Mitteldestillat (Diesel) bspw. über einen Glockenboden und Nachkühler in einen Tank abgeführt wird. Danach kann ein weiterer luftgekühlter Röhrenwärmetauscher angeordnet sein, wobei der den Produktdampf auf z.B. 60 - 70°C kühlt und über einen weiteren Glockenboden das Leichtdestillat (Benzin) in einen Tank abgezogen wird. Danach kann ein mit Kühlwasser gekühlter Kopfkondensator angeordnet werden, wobei der Produktdampf auf ca. 35°C endgekühlt wird. Dieses flüssige Kopfprodukt in einen Mengenanteil von 2 - 3%, ist häufig geruchsbelastet, da es viele Aromaten und Aldehyde enthält, und kann ebenfalls über einen Tank schlussendlich entweder in den Gasmotor, oder in eine Fackel entsorgt werden.

**Steamreformer und Watergasshift-Reaktor:** Im Steamreformer und WS-Reaktor wird die gebildete Kohle mit dem gebildeten Prozesswasser so umgesetzt, dass sich vorwiegend Wasserstoff und CO<sub>2</sub> bilden. Sowohl katalytische als auch thermische Verfahren können eingesetzt werden. Eine entsprechende Auslegung dieses Anlagenteils ist an sich bekannt und kann anhand bekannter Parameter vorgenommen werden. Mit der Integration dieses Anlagen-

teils in die Gesamtanlage können somit drei entscheidende Vorteile in einem erreicht werden: i) Die zwangsweise anfallende Restkohle wird thermisch verwertet; ii) das hoch belastete Prozessabwasser wird thermisch entsorgt; 5 iii) eine hervorragende wirtschaftliche Wasserstoffversorgung wird ermöglicht. In einer alternativen Ausführungsform wird ein Steamreformer auf Basis Erdgas eingesetzt. Solche Steamreformer sind kommerziell erhältlich. Die gebildete Kohle wird in diesem Fall wie 10 vorstehend beschrieben als biogener Brennstoff weiterverwendet.

**Energieerzeugung:** Der erfindungsgemässen Anlage können Anlagenteile zur Energieerzeugung zugeordnet 15 werden. Die Produkte der Anlage (Gas, Produktöl, Kohle bzw. Kohleschlamm) sind zur Energieerzeugung geeignet. So kann Energieerzeugung über einen Gasmotor, in den sämtliche brennbare Restgase (z.B. aus dem Imprägnator, dem Kondenser, Kopfgas der Rektifikation und die Entlüftung des Kohleschlamm tanks) geführt werden, erfolgen. Als 20 Puffer kann z.B. ein ballonförmiger Gasometer fungieren, über dessen Füllungsgrad der Gasmotor geregelt wird. Wird der Gasometer trotz 100% Leistung des Gasmotors voll, so kann das Überschussgas in die Notfackel abgeleitet 25 werden, in die auch die federbelasteten Überdrucksicherungen aller überdruckgefährdeten Anlagenteile münden. Als weiterer Energieerzeuger kann ein mit dem Produktöl betriebener Dieselmotor fungieren. In der Abgasleitung der beiden Motoren kann ein Thermoölerhitzer angeordnet 30 werden, mit dem eine Vorlauf temperatur von ca. 350°C, bei einer Abgastemperatur der Motoren von ca. 400°C, ermöglicht wird. Dieses Thermoöl kann sich in einem geschlossenen Kreislauf befinden und zur Wärmeversorgung des indirekt beheizten Imprägnators, des Nacherhitzer des 35 Produktöls vor der Rektifikation und des Nacherhitzer für den Rücklauf Zertrat - Dekanter zum Imprägnator verwendet werden. Je nach Anforderung an die Anlage kann das Diesel

- BHKW entweder nur zur Deckung des eigenen Energiebedarfs der Verölungsanlage, (Strom und Wärme) bei maximaler Treibstoffproduktion, oder auch bei Ökostromlieferung in ein öffentliches Netz zur 100% Verstromung des Treibstoffes vor Ort, ausgelegt werden. In jeden Fall sind eine optimale Wärmerückgewinnung und ggf. auch eine Auskoppelung von Niedertemperaturwärme für externe Heizzwecke vorteilhaft.

10                   **Kühlturm:** Zur Kühlwasserversorgung des Kondensators des Imprägnatordampfes, des Kondensers des Reaktormischdampfes und des Kopfkondensators der Rektifikationskolonne kann ein Kühlturm vorgesehen werden. Weitere Kühlstellen sind allfällige Produktkühler im Ablauf der Rektifikationskolonne. Solche Kühltürme sind  
15 allgemein bekannt; im Zusammenhang mit der erfindungsgemässen Anlage ist eine Kühlwasservorlauf-temperatur von ca. 30°C bei einer Rücklauf-temperatur von ca. 50°C vorteilhaft. Der Verdunstungs-Verdampfungsverlust wird  
20 durch Frischwasserzusatz ausgeglichen, zur Vermeidung von Aufsalzung können etwa 10% der Zusatzwassermenge in einen Kanal abgeschlämmt werden.

**Ausgleichsbehälter:** Ein Ausgleichsbehälter  
25 kann einerseits für die Erstbefüllung mit Trägeröl, andererseits für eine Entleerung der Anlage (z.B. zu Wartungszwecken), vorgesehen werden.

                  Je nach Anforderung können die einzelnen Anlagenteile direkt oder indirekt beheizt werden. Weiterhin  
30 kann die Beheizung elektrisch oder mittels Wärmeträger erfolgen. Diese Beheizungsverfahren und deren Kombinationen sind dem Fachmann geläufig und in der vorliegenden Anmeldung mit umfasst.

35

                  In einer bevorzugten Ausführungsform sind im Gasraum von Imprägnator und Reaktor Einrichtungen zur

Verminderung der Aerosolbildung vorgesehen. Solche Einrichtungen sind dem Fachmann geläufig; als Beispiel seien Glockenböden, bevorzugt 2 Glockenböden pro Apparat genannt.

5

Falls der Schwefelgehalt der erzeugten Treibstoffe rohstoffbedingt zu hoch ist, kann in den Treibstoffkondensaten eine eigene getrennte Entschwefelungsstufe vorgesehen werden. Diese sind aus dem Stand der Technik bekannt. Alternativ oder zusätzlich kann der Schwefelgehalt durch die Hydrierung des Produktöls, wie oben beschrieben, reduziert werden.

Die Erfindung betrifft ferner eine Anlage wie hier beschrieben, welche über Druckregler mit Inertgas, bspw. CO<sub>2</sub>, inertisiert ist oder inertisiert werden kann.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage (vgl. Fig.3):

- 20 ▪ ggf. einen beheizbaren Imprägnator (in dem die Trägerflüssigkeit mit dem zerkleinerten biogenen Rohstoff gemischt wird) welcher von
- einem beheizbaren Reaktor (in dem nach Zugabe bzw. Bildung des katalytisch aktiven Materials im wesentlichen die Polymerstruktur der Zellulose des biogenen Rohstoffes zerlegt werden, der Mischdampf (enthaltend H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und Carbonsäuren) abgeschieden wird und gleichzeitig die Polymerisation der entstandenen Monomere stattfindet) welcher von
- 30 ▪ einem oder mehreren Anlagenteile(n) zur Aufarbeitung des Produktöls wie vorstehend beschrieben gefolgt ist;

wobei der Imprägnator und/oder Reaktor mit der Vakuum-Destillationsanlage einer Erdöl-Raffinerie verbunden ist/sind. Diese Ausgestaltung ermöglicht es, die erfindungsgemäße Anlage effizient und kostengünstig zu betreiben. Für alternative, vorteilhafte und bevorzugte

Anlagenvarianten wird auf die vorstehenden Ausführungen, insbesondere betreffend den „dritten Aspekt“, verwiesen.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage (vgl. Fig.4):
- 5   ▪ ggf. einen beheizbaren Imprägnator (in dem die Trägerflüssigkeit mit dem zerkleinerten biogenen Rohstoff bei 150 - 200°C gemischt wird und wobei kapillares Wasser entweicht) welcher von
  - 10   ▪ einem beheizbaren Reaktor (in dem ggf. nach Zugabe des katalytisch aktiven Materials im Wesentlichen die Polymerstruktur und das Lignin der Zellulose des biogenen Rohstoffes bei 280 - 370°C zerlegt werden, der Mischdampf (enthaltend H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und Carbonsäuren) 15   abgeschieden wird und gleichzeitig die Polymerisation der entstandenen Monomere stattfindet) gefolgt ist, welcher
  - 20   ▪ ggf. von einer oder mehreren Vorrichtungen zum Trennen von Kohle/Öl Mischungen (in dem das Trägeröl teilweise oder vollständig von der gebildeten Kohle abgetrennt wird; „Dekanter“, „Extraktor“) gefolgt ist, welcher von
  - 25   ▪ einem katalytischen Hydrierreaktor (in dem das abgetrennte Trägeröl hydriert wird) gefolgt ist welcher mit dem Imprägnator und dem Reaktor verbunden ist;
- sowie
- 30   ▪ einem Kondensator, welcher mit dem Reaktor verbunden ist (und die Gasphase des Reaktors aufnimmt), welcher von
  - 35   ▪ einem Phasentrenner (zur Trennung von wässriger Phase, Produktölphase und Schwerölphase) gefolgt ist welcher
  - ggf. von einem katalytischen Hydrierreaktor (zur Hydrierung des Produktöls) gefolgt ist, welcher ggf. von

- einer Rektifikationskolonne (zur Isolierung des gewünschten Treibstoffs) gefolgt ist;

sowie

- eine ATP-Anlage (zur Erzeugung von Wasserstoff aus Glycerin, insbesondere Glycerin aus einer Biodiesel-Anlage) welche mit den Hydrierreaktoren gekoppelt ist.

Diese Ausgestaltung ermöglicht es, die Biodieselherstellung mit dem vorliegenden Verfahren zu koppeln und so insbesondere die Effizienz zu steigern.

Die nachstehend genannten **Beispiele** dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung; sie sollen die Erfindung in keiner Weise limitieren.

15

#### 1. Beispiel:

Das Verfahren gemäß Beispiel 1 umfasst die Teilbereiche Stoffumwandlung, Energieversorgung, Reststoffverwertung, Rohstoffzufuhr.

20

##### 1.1. Stoffumwandlung (Core Unit):

Die Stoffumwandlung erfolgt katalytisch unter Zugabe eines mineralischen Katalysators in einer öligen Trägerflüssigkeit in mehreren Schritten:

- 25 - Imprägnator: Hobelspäne aus Holz werden indirekt auf 200°C in ca, der doppelten Menge an Trägeröl erhitzt, dabei wird das freie und kapillare Wasser verdampft und die Späne vollständig mit Öl durchtränkt. Der abgeleitete Dampf wird kondensiert und das Kondensat nach  
30 Phasentrennung in einen Wassertank geleitet. Der nicht kondensierte Gasanteil wird dem Gasmotor zugeleitet. Wegen der hohen Dichte sinken die Späne ab und werden am unteren Ende den Imprägnators von einem Förderer erfasst und dem Reaktor zugeführt.
- 35 - Reaktor: Im Reaktor wird das ölgetränkte Holz in das aufgeheizte Trägeröl bei 330-370°C eingetragen und mittels eines Rührwerkes verteilt. Hier erfolgt die

- Hauptreaktion, das Holz wird in vier Phasen: Kohle, Produktwasser, Öl und Gas zerlegt. Die ölige und wässrige Phase verdampft und verlässt den Reaktor über die Dampfleitung. Die Kohlephase verbleibt in der Trägerflüssigkeit und wird in den Dekanter gefördert.
- 5
- Weiterhin erfolgt im Reaktor die Trennung der groben und feinen Kohle, die feine Kohle wird in einen Dekanter gefördert, die grobe Kohle über einen Förderer in den Extraktor abgeworfen.
  - 10 - Dekanter: Im Dekanter wird nach Abkühlung auf 100°C über die Zentrifugalkraft die Kohlephase vom Trägeröl getrennt.
  - Extraktor: In einem mit Lösungsmittel versehenen Extraktor wird das restliche an der Kohle anhaftende
  - 15 Trägeröl entfernt und rückgeführt.
  - Hydrierreaktor Trägeröl: In einem Festbettreaktor, dessen obere Schicht Ni/MoS Katalysator und dessen untere Schicht Pd/Pt Katalysator enthält, wird das von Feststoffen befreite Trägeröl von oben zugeführt,
  - 20 während von unten Wasserstoff zugeführt wird. Das Hydrierprodukt wird den Reaktoren zugeführt.
  - Kondenser: Der Mischdampf aus dem Reaktor wird zuerst in einem Produktölerhitzer vorgekühlt und dann in dem Kondenser auf ca. 35°C abgekühlt. Die Mischphase des
  - 25 Kondensats gelangt in den Phasentrenner, die Gasphase wird zum Gasmotor abgesaugt.
  - Phasentrenner: Die entstandenen 3 Phasen (Produktöl, Wasser und Schweröl) werden über die Dichte getrennt gewonnen und in drei Tanks abgeleitet.
  - 30 - Rektifikation: Die Produktölphase wird zuerst über einen Separator von schwereren Teilen befreit und danach über den Wärmetauscher im Mischdampf wieder erhitzt. Ein Nacherhitzer mit Trägeröl und ein elektrischer Erhitzer ermöglichen eine Temperatur von ca.
  - 35 350°C mit der das Produktöl in die Rektifizierkolonne entspannt wird. Der Betriebsdruck beträgt hier ca. 50 mbar. In der Kolonne fallen die Phasen Schwer-

öl/Trägeröl als Sumpfphase, die Mitteldestillatphase (Diesel), die Leichtdestillatphase (Benzin) und die Kopfphase als getrennte Fraktionen an. Die Einzelfraktionen werden in die jeweiligen Tanks abgeleitet bzw. rückgeführt, der nicht kondensierte Gasanteil in den Gasmotor abgesaugt. Ein Kühlturm mit Abschlammautomatik dient zur Rückkühlung des Kühlwasserkreislaufes.

#### 1.2. Energieversorgung (Power Plant):

Die Energieversorgung der Anlage mit Strom und Wärme erfolgt über die zwei in die Anlage integrierte Gas/Diesel Blockheizkraftwerke, die die Anlage mit dem nötigen Strom und Wärmeenergie versorgen. Zusätzlich ist ein Netzanschluss vorgesehen.

15

#### 1.3 Reststoffverwertung

Die entölte Kohle wird mit dem anfallenden Prozesswasser gemischt und, in einem Behälter zwischengelagert und als Schlamm einer weiteren Verwertung zugeführt. (Verbrennung und/oder Vergasung im steam-Reformer)

20

#### 1.4 Rohstoffzufuhr

Die Zufuhr von biogenem Rohstoff (Holzspänen oder Stroh) erfolgt kontinuierlich in den Imprägnator. Die Zufuhr von Katalysator erfolgt kontinuierlich am Auswurf der Zuführschnecke in den Reaktor. Die Zufuhr von Wasserstoff erfolgt kontinuierlich in die Hydrierreaktoren.

25

#### 1.5 Mengenbilanz

Nach den durchgeführten Versuchen ergab sich die folgende Mengenbilanz:

30

100m% Holz = 35m%Öl + 25m%Wasser + 20m%Gas + 20m%Kohle.

#### 2. Beispiel:

Das Verfahren gemäß Beispiel 2 umfasst ebenfalls die Teilbereiche Stoffumwandlung, Energieversorgung, Reststoffverwertung, Rohstoffzufuhr.

35

## 2.1 Stoffumwandlung (Core Unit):

Die Stoffumwandlung erfolgt katalytisch durch in situ gebildeten Katalysator in einer öligen Trägerflüssigkeit

5 in mehreren Schritten:

- Imprägnator: Hobelspäne aus Holz werden indirekt auf 200°C in ca, der doppelten Menge an Trägeröl erhitzt, dabei wird das freie und kapillare Wasser verdampft und die Späne vollständig mit Öl durchtränkt. Der abgelei-  
10 tete Dampf wird kondensiert und das Kondensat nach Phasentrennung in einen Wassertank geleitet. Der nicht kondensierte Gasanteil wird dem Gasmotor zugeleitet. Wegen der hohen Dichte sinken die Späne ab und werden am unteren Ende den Imprägnators von einem Förderer  
15 erfasst und dem Reaktor zugeführt.
- Reaktor: Im Reaktor wird das ölgetränkte Holz in das aufgeheizte Trägeröl bei 330-370°C eingetragen und mittels eines Rührwerkes verteilt. Hier erfolgt die Hauptreaktion, das Holz wird in vier Phasen: Kohle,  
20 Produktwasser, Öl und Gas zerlegt. Die ölige und wässrige Phase verdampft und verlässt den Reaktor über die Dampfleitung. Die Kohlephase verbleibt in der Trägerflüssigkeit und wird in den Dekanter gefördert. Weiterhin erfolgt im Reaktor eine Trennung der groben und  
25 feinen Kohle, die feine Kohle wird, nach Kühlung direkt in einen Dekanter gefördert, die grobe Kohle über einen Förderer in den Extraktor abgeworfen.
- Dekanter: Im Dekanter wird nach Abkühlung auf 100°C über die Zentrifugalkraft die Kohlephase vom Trägeröl  
30 getrennt.
- Extraktor: In einem mit Lösungsmittel betriebenen Gegenstromextraktor wird die Kohle vom restlichen Trägeröl befreit und dieses nach Abdestillation rückge-  
führt.
- 35 - Hydrierreaktor Trägeröl: In einem Festbettreaktor, dessen obere Schicht Ni/MoS Katalysator und dessen untere Schicht Pd/Pt Katalysator enthält, wird das von

Feststoffen befreite Trägeröl von oben zugeführt, während von unten Wasserstoff zugeführt wird. Das Hydrierprodukt wird den Reaktoren zugeführt.

- 5 - Kondensier: Der Mischdampf aus dem Reaktor wird zuerst in einem Produktölerhitzer vorgekühlt und dann in dem Kondensier auf ca. 35°C abgekühlt. Die Mischphase des Kondensats gelangt in den Phasentrenner, die Gasphase wird zum Gasmotor abgesaugt.
- 10 - Phasentrenner: Die entstandenen 3 Phasen (Produktöl, Wasser und Schweröl) werden über die Dichte getrennt gewonnen und in drei Tanks abgeleitet.
- 15 - Rektifikation: Die Produktölphase wird zuerst über einen Separator von schwereren Teilen befreit und danach über den Wärmetauscher im Mischdampf wieder erhitzt. Ein Nacherhitzer mit Trägeröl und ein elektrischer Erhitzer ermöglichen eine Temperatur von ca. 350°C mit der das Produktöl in die Rektifizierkolonne entspannt wird. Der Betriebsdruck beträgt hier ca. 50 mbar. In der Kolonne fallen die Phasen Schweröl/Trägeröl als Sumpffphase, die Mitteldestillatphase (Diesel), die Leichtdestillatphase (Benzin) und die Kopfphase als getrennte Fraktionen an. Die Einzelfraktionen werden in die jeweiligen Tanks abgeleitet bzw. rückgeführt, der nicht kondensierte Gasanteil in den 25 Gasmotor abgesaugt. Ein Kühlturm mit Abschlammautomatik dient zur Rückkühlung des Kühlwasserkreislaufes.

## 2.2 Energieversorgung (Power Plant):

Die Energieversorgung der Anlage mit Strom und Wärme erfolgt über die zwei in die Anlage integrierte 30 Gas/Diesel Blockheizkraftwerke, die die Anlage mit dem nötigen Strom und Wärmeenergie versorgen. Zusätzlich ist ein Netzanschluss vorgesehen.

## 35 2.3 Reststoffverwertung

Die entölte Kohle kann mit dem anfallenden Prozesswasser gemischt werden und, in einem Behälter zwischengelagert

und als Schlamm einer weiteren Verwertung zugeführt werden.

#### 2.4 Rohstoffzufuhr

- 5 Die Zufuhr von biogenem Rohstoff (Holzspäne, Stroh) erfolgt kontinuierlich in den Imprägnator. Die Zufuhr von Wasserstoff erfolgt kontinuierlich in die Hydrierreaktoren.

#### 10 2.5 Mengenbilanz

Nach den durchgeführten Versuchen ergab sich die folgende Mengenbilanz:

100m% Holz = 35m%Öl + 25m%Wasser + 20m%Gas + 20m%Kohle.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus festen, biogenen Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass
  - a) ein Gemisch enthaltend i) zerkleinerten, getrockneten, biogenen Rohstoff; ii) Trägerflüssigkeit und iii) katalytisch aktives Material, unter Erwärmung auf 300- 400°C drucklos zur Reaktion gebracht wird;
  - b) der entstehende Treibstoff vom Reaktionsgemisch abgetrennt und gegebenenfalls hydriert wird und
  - c) das verbleibende Reaktionsgemisch nach Abtrennung von Feststoffen gegebenenfalls hydriert und recykliert wirdwobei mindestens in Schritt b) oder c) eine Hydrierung erfolgt und  
wobei das katalytisch aktive Material ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend
  - a) Aktivkohle enthaltend Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und/oder Übergangsmetalle, insbesondere aus der Gruppe Na, K, Ca, Mg, Cr, Cu, Zn;
  - b) Hydroxide und/oder Carbonate von Ca, Mg, K und Na entweder als Einzelstoff oder in Form von Mischungen;
  - c) natürliche, mineralischen Tonerde(n), welche Montmorriolit, Illit und/oder Smectit enthält / enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch aktive Material in situ gebildet wird und ausgewählt ist aus der Gruppe a).
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst zerkleinerter, getrockneter, fester biogener Rohstoff bei 150 - 200°C mit Trägerflüssigkeit imprägniert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die während der Imprägnation gebildeten Gase separat kondensiert werden.
5. Verfahren nach einem der vorgängigen Ansprüche, dadurch

- gekennzeichnet, dass der biogene Rohstoff Lignocellulose enthält oder aus Lignocellulose besteht.
6. Verfahren nach einem der vorgängigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die während der Reaktion gebildeten Gase separat kondensiert werden.
  7. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass die kondensierten Gase in die drei Phasen Produktöl, Schweröl und wässrige Phase aufgetrennt und separat weiterverarbeitet werden.
  8. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Produktölphase hydriert und anschliessend ggf. rektifiziert wird.
  9. Verfahren nach einem der vorgängigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung(en) katalytische Hydrierungen sind
  10. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Ni/MoS Katalysatoren und Pd/Pt Katalysatoren durchgeführt wird
  11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 8 dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei 100 - 350°C, 3 - 50 bar und einer Verweilzeit von 5 - 30 min durchgeführt wird.
  12. Verfahren nach einem der vorgängigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die als Reaktionsprodukt gebildete Kohle mit entstehendem Produktwasser einem Steam-Reforming, insbesondere bei 750 - 950°C, 3 - 50 bar, mit anschliessender Watergasshift Reaktion unterworfen werden.
  13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass der gebildete Wasserstoff in die Hydrierung(en) eingesetzt wird.
  14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 13 dadurch gekennzeichnet, dass besagte Trägerflüssigkeit aus dem Sumpfrückstand einer Vakuumdestillationsanlage für die Rohölverarbeitung besteht und wobei besagte Trägerölflüssigkeit in einem Anteil von 30 bis 90% der gebildeten Treibstoffmenge in Reaktionsschritt a) laufend zugegeben wird.

- 15 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11 dadurch gekennzeichnet, dass der für die Hydrierungen benötigte Wasserstoff teilweise oder vollständig aus Glycerin gewonnen wird.
16. Anlage, geeignet zur Herstellung von Treibstoffen aus biogenen Rohstoffen, umfassend die nachstehend genannten, aufeinander folgenden Anlagenteile: ggf. beheizbarer Imprägnator; beheizbarer Reaktionsbehälter ggf. mit Vorrichtung zum zudosieren von Katalysator; eine oder mehrere Vorrichtung(en) zum Trennen von Kohle/Öl Mischungen; katalytischen Hydrierreaktor.
17. Anlage gemäss Anspruch 16 umfassend die nachstehend genannten, aufeinander folgenden Anlagenteile: mit den Reaktoren verbundener Phasentrenner; katalytischer Hydrierreaktor; ggf. Rektifikationskolonne.
18. Anlage gemäss Anspruch 17 oder 16, umfassend jeweils einen Steamreformer gefolgt von einem Watergasshift-Reaktor, welche einerseits dem Phasentrenner und andererseits der Vorrichtungen zum Trennen von Kohle/ÖL nachgeschaltet sind.
19. Anlage gemäss einem der Ansprüche 1 - 18, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsbehälter und/oder dem Imprägnator jeweils eine Kondensationsanlage zugeordnet ist.
20. Anlage gemäss einem der Ansprüche 16 - 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zum Trennen von Öl einen Dekanter und eine Lösungsmittelextraktor umfasst.
21. Anlage gemäss Anspruch einem der Ansprüche 16 - 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Anlage ein Gasmotor zugeordnet ist in dem ein Teil oder alle der anfallenden nicht kondensierbaren Gase verwertet werden.
22. Anlage gemäss einem der Ansprüche 16 - 21, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Hdrierreaktor(en) mit einer ATP-Anlage zur Umsetzung von Glycerin verbunden sind, wobei bevorzugt ein CO<sub>2</sub>-Wäscher zwischengeschaltet ist.
23. Anlage gemäss einem der Ansprüche 16 - 21 dadurch gekennzeichnet, dass Imprägnator und/oder Reaktor mit

der Vakuum-Destillationsanlage einer Erdöl-Raffinerie verbunden ist/sind.

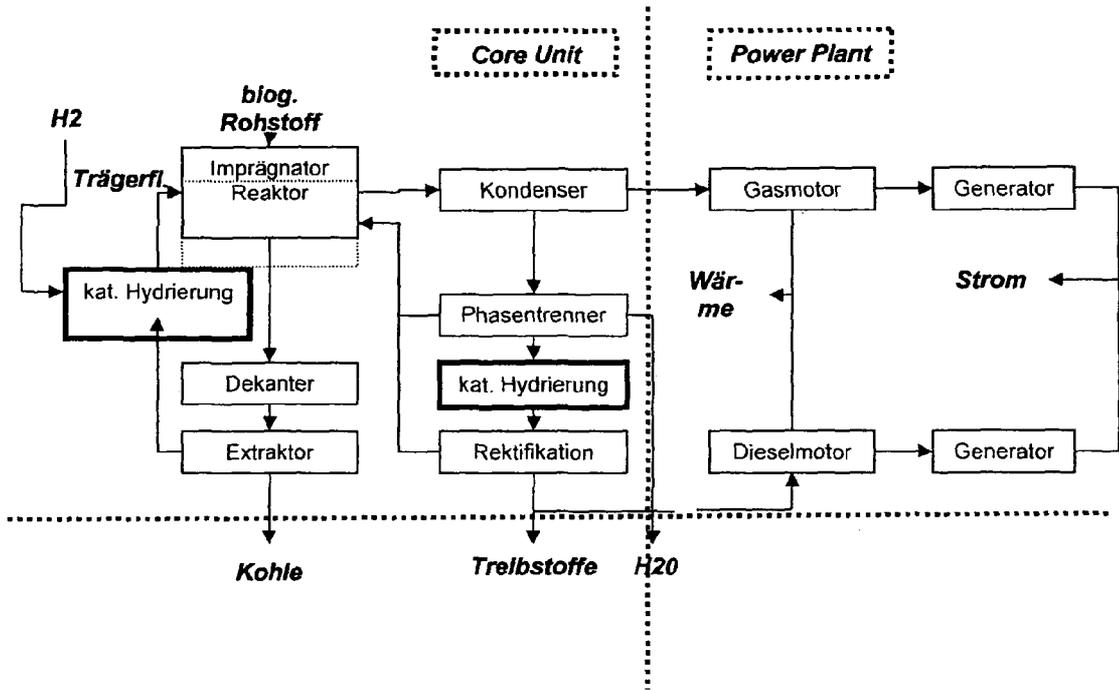


Fig. 1

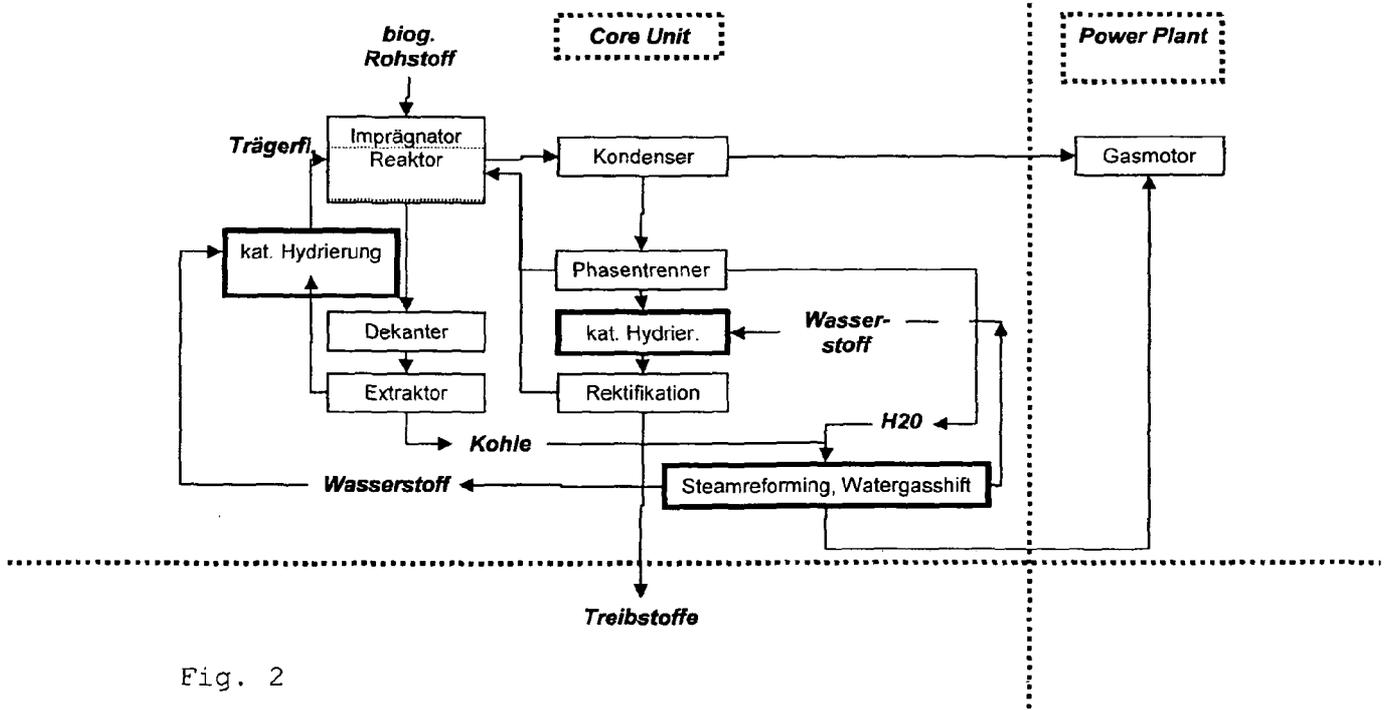


Fig. 2

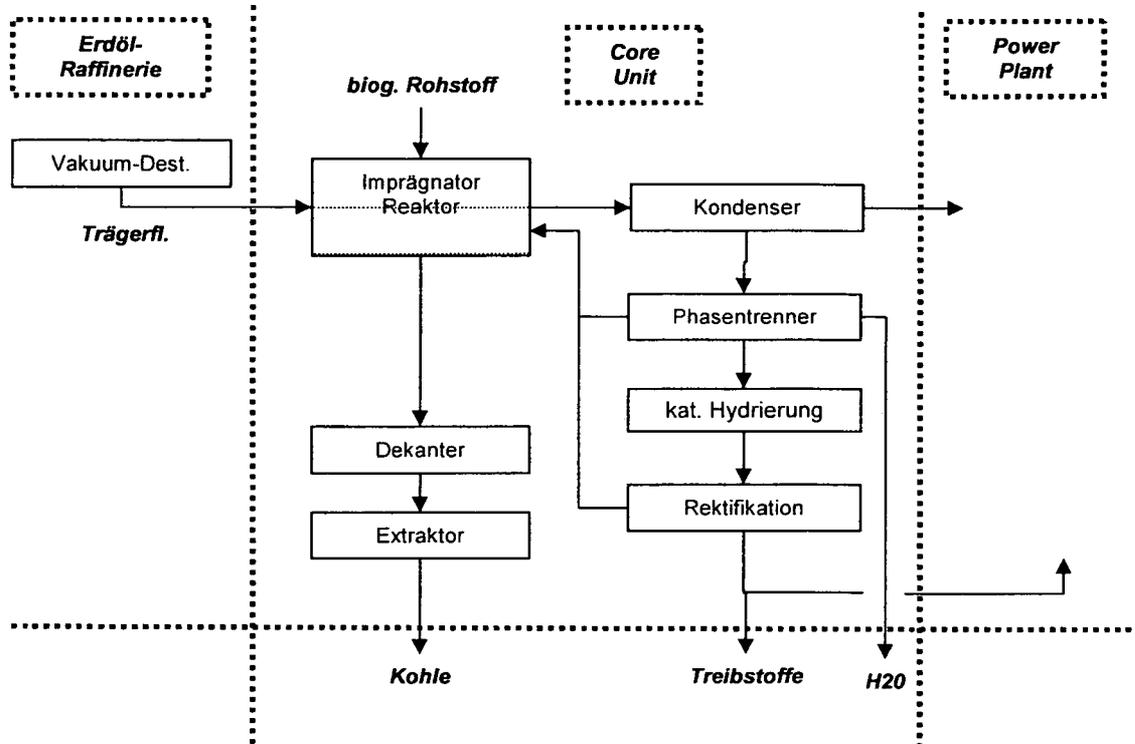


Fig. 3

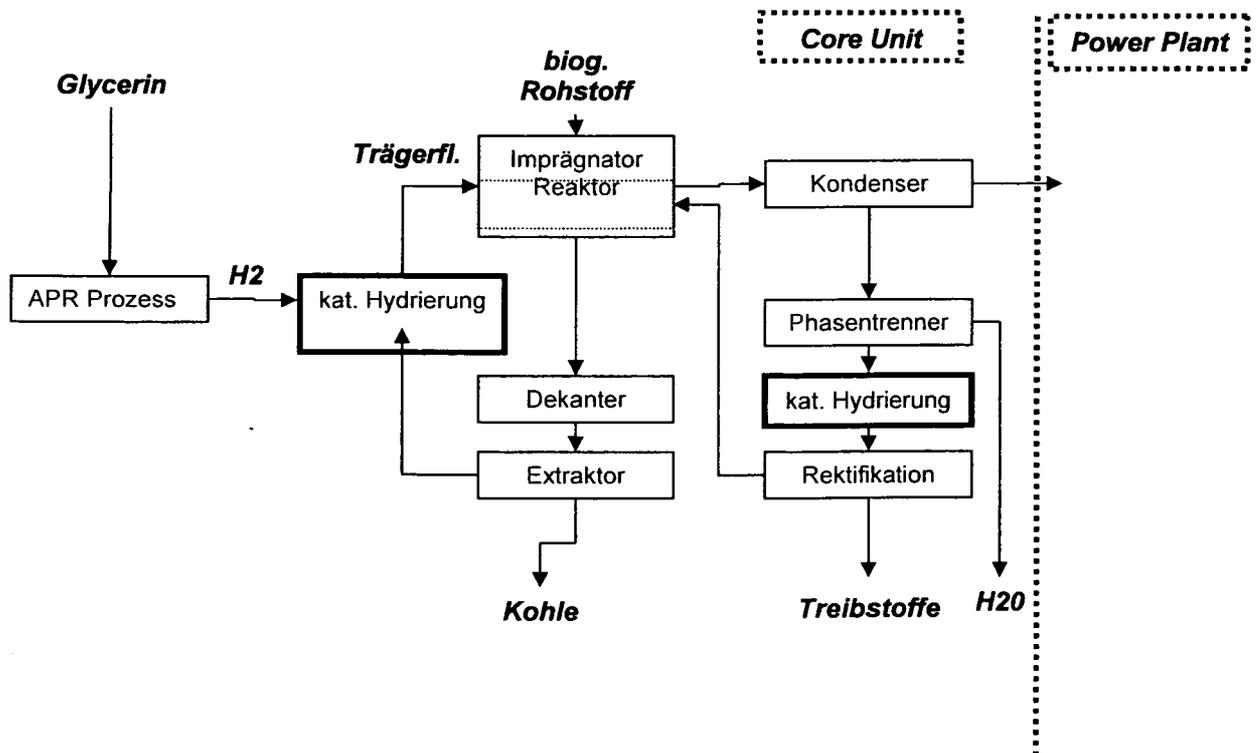


Fig. 4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2008/002523

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C10G1/08 C10G3/00 C10B53/02 C10G45/00 C10G69/02

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

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C10G C10B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 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 1 724 325 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 22 November 2006 (2006-11-22) figure 3 claims 3,13,14 paragraphs [0015], [0016], [0019], [0021], [0031], [0034], [0026], [0036], [0044]	1-23
X	WO 2006/131293 A (WIESERT-LINHART EMIL A J [AT]) 14 December 2006 (2006-12-14) the whole document	1-23
X	EP 0 049 803 A (ERDOELCHEMIE GMBH [DE]) 21 April 1982 (1982-04-21) the whole document	1-23
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*G* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>29 August 2008</b>	Date of mailing of the international search report <b>04/09/2008</b>
--	---

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 <b>Bernet, Olivier</b>
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/002523

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2008/034596 A (LIGNOSOL GMBH & CO KG [AT]; WIESER-LINHART EMIL A J [AT]) 27 March 2008 (2008-03-27) the whole document -----	1-23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/002523

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1724325	A	22-11-2006	DE 102005023601 A1	23-11-2006
WO 2006131293	A	14-12-2006	AU 2006257007 A1	14-12-2006
			CA 2610876 A1	14-12-2006
			EP 1891182 A1	27-02-2008
EP 0049803	A	21-04-1982	DE 3038117 A1	13-05-1982
			JP 57094089 A	11-06-1982
WO 2008034596	A	27-03-2008	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002523

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C10G1/08 C10G3/00 C10B53/02 C10G45/00 C10G69/02

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C10G C10B

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

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

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 1 724 325 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 22. November 2006 (2006-11-22) Abbildung 3 Ansprüche 3,13,14 Absätze [0015], [0016], [0019], [0021], [0031], [0034], [0026], [0036], [0044]	1-23
X	WO 2006/131293 A (WIESERT-LINHART EMIL A J [AT]) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) das ganze Dokument	1-23
X	EP 0 049 803 A (ERDOELCHEMIE GMBH [DE]) 21. April 1982 (1982-04-21) das ganze Dokument	1-23
P,X	WO 2008/034596 A (LIGNOSOL GMBH & CO KG [AT]; WIESER-LINHART EMIL A J [AT]) 27. März 2008 (2008-03-27) das ganze Dokument	1-23

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

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. August 2008	04/09/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bernet, Olivier
---	--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	A	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1724325	A	22-11-2006	DE 102005023601 A1	23-11-2006
WO 2006131293	A	14-12-2006	AU 2006257007 A1 CA 2610876 A1 EP 1891182 A1	14-12-2006 14-12-2006 27-02-2008
EP 0049803	A	21-04-1982	DE 3038117 A1 JP 57094089 A	13-05-1982 11-06-1982
WO 2008034596	A	27-03-2008	KEINE	