

(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. August 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/57161 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C10K 1/06, (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00273
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Januar 2001 (11.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 04 138.8 31. Januar 2000 (31.01.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): THERMOSELECT AG [LI/LI]; Meierhofstrasse 2, FL-9490 Vaduz (LI). Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KISS, Günter, H. [DE/CH]; Via Rivapiana, 18, CH-6648 Minusio (CH). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(54) Title: 2-STAGE COOLING PROCESS FOR SYNTHESIS GAS

(54) Bezeichnung: 2-STUFIGE SYNTHESGASKÜHLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the disposal and the utilization of waste products of any kind. According to the inventive method, industrial, household and/or hazardous wastes that contain unsorted, untreated, harmful substances of any kind in solid and/or liquid form, as well as wracks of industrial commodities are subjected to a step-wise thermal treatment and thermal separation or physical transformation. The solid residues obtained by this method are liquefied at high temperatures. The inventive method is further characterized in that the discharged synthesis gas, once it has left the high-temperature reactor, is subjected to a shock treatment with water to cool off to 150 °C to 200 °C and then to a second shock treatment with water until it is cooled off to less than 90 °C. After the first step, the batch contained in the synthesis gas is transformed to hydrogen sulfide in the presence of water vapor and the hydrogen sulfide is then removed by means of iron chelate in a gas purification step.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entsorgung und Nutzbarmachung von Abfallgütern aller Art, bei dem unsortierte, unbehandelte, beliebige Schadstoffe in fester und/oder flüssiger Form enthaltender Industrie-, Haus- und/oder Sondermüll sowie Industriegüterwracks einer stufenweisen Temperaturbeaufschlagung und thermischen Trennung bzw. Stoffumwandlung unterzogen werden und die anfallenden festen Rückstände in eine Hochtemperaturschmelze überführt werden. Das abgeleitete Synthesegas wird inmittelbar nach verlassen des Hochtemperaturreaktors einer ersten schockartigen wasserbeaufschlagung auf 150 °C bis 200 °C und anschließend einer zweiten schockartigen Wasserbeaufschlagung bis zur Abkühlung unter 90 °C unterworfen. Im anschluss an den ersten schritt wird das in dem Sythesegas enthaltende los unter anwesenheit von Wasserdampf in Schwefelwasserstoff transformiert. In einer gasreinigungsstufe kann der Schwefelwasserstoff mittels eisenchelat ent fernt werden.

WO 01/57161 A1

## 2-stufige Synthesegaskühlung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Ver-  
fahren und eine Vorrichtung zur Entsorgung und Nutz-  
5 barmachung von Abfallgütern aller Art, bei dem unsor-  
tierter, unbehandelter, beliebige Schadstoffe in fe-  
ster und/oder flüssiger Form enthaltender Industrie-,  
Haus- und/oder Sondermüll sowie Industriegüterwracks  
einer stufenweisen Temperaturbeaufschlagung und ther-  
10 mischen Trennung bzw. Stoffumwandlung unterzogen wer-  
den.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Ver-  
fahren zur Vermeidung der Emission von COS in den in  
15 die Umwelt entlassenen Abgasen.

Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf  
eine für das obige Verfahren geeignete Vorrichtung.

20

Die bekannten Verfahren der Abfallentsorgung bilden keine befriedigende Lösung der wachsenden Müllprobleme, die ein wesentlicher Faktor der Umweltzerstörung sind. Industriegüterwracks aus Verbundwerkstoffen, wie Kraftfahrzeuge und Haushaltsgeräte aber auch Öle, Batterien, Lacke, Farben, toxische Schlämme, Medikamente und Krankenhausabfälle, unterliegen gesonderten, gesetzlich streng vorgeschriebenen Entsorgungsmaßnahmen.

10

Hausmüll hingegen ist ein unkontrolliertes heterogenes Gemisch, das nahezu alle Arten von Sondermüllfraktionen und organischen Bestandteilen enthalten kann und ist bezüglich der Entsorgung noch in keinem Verhältnis zu seiner Umweltbelastung eingestuft.

15

Eines der Entsorgungs- und Verwertungsverfahren für Abfallgüter ist die Müllverbrennung. Bei den bekannten Müllverbrennungsanlagen durchlaufen die Entsorgungsgüter ein breites Temperaturfeld bis zu ca. 1000 °C. Bei diesen Temperaturen sollen mineralische und metallische Reststoffe nicht aufgeschmolzen werden, um nachfolgende Gaserzeugungsstufen möglichst nicht zu stören. Die den verbleibenden Feststoffen innewohnende Energie wird nicht oder nur mangelhaft genutzt.

20

25

Eine kurze Verweilzeit des Mülls bei höheren Temperaturen und die hohe Staubentwicklung durch die Vorgabe großer Mengen stickstoffreicher Verbrennungsluft in die unverdichteten Abfallverbrennungsgüter begünstigen die gefährliche Bildung von chlorierten Kohlen-

30

wasserstoffen. Man ist deshalb dazu übergegangen, die Abgase von Müllverbrennungsanlagen einer Nachverbrennung bei höheren Temperaturen zu unterziehen. Um die hohen Investitionen solcher Anlagen zu rechtfertigen, werden die abrasiven und korrosiven heißen Abgase mit ihrem hohen Staubanteil durch Wärmetauscher geleitet. Bei der relativ langen Verweilzeit im Wärmetauscher bilden sich erneut chlorierte Kohlenwasserstoffe, die sich mit den mitgeführten Stäuben verbinden und letztlich zu Verstopfungen und Funktionsstörungen führen und als hochgiftige Schadstoffe entsorgt werden müssen. Folgeschäden und die Kosten ihrer Beseitigung sind nicht abschätzbar.

Bisherige Pyrolyseverfahren in konventionellen Reaktoren haben ein der Müllverbrennung ähnlich breites Temperaturspektrum. In der Entgasungszone herrschen hohe Temperaturen. Die sich bildenden heißen Gase werden zur Vorwärmung des noch nicht pyrolysierten Entsorgungsgutes genutzt, kühlen hierbei ab und durchlaufen ebenfalls den für die Neubildung chlorierter Kohlenwasserstoffe relevanten und damit gefährlichen Temperaturbereich. Um ein ökologisch bedenkenlos nutzbares Reingas herzustellen, durchlaufen Pyrolysegase im Regelfall vor der Reinigung einen Cracker.

Gemeinsam weisen die vorbeschriebenen Verbrennungs- und Pyrolyseverfahren den Nachteil auf, daß sich die bei der Verbrennung oder pyrolytischen Zersetzung verdampften Flüssigkeiten oder Feststoffe mit den Verbrennungs- oder Pyrolysegasen vermischen und abge-

leitet werden, bevor sie die zur Zerstörung aller Schadstoffe notwendige Temperatur und Verweilzeit im Reaktor erreicht haben. Das verdampfte Wasser ist nicht zur Wassergasbildung nutzbar gemacht. Deshalb werden im Regelfall bei Müllverbrennungsanlagen Nachverbrennungskammern und bei Pyrolyseanlagen Crackerstufen nachgeschaltet.

Aus der EP 91 11 8158.4 ist ein Verfahren zur Entsorgung und Nutzbarmachung von Abfallgütern bekannt, das die oben geschilderten Nachteile vermeidet. Dabei werden die Abfallgüter einer stufenweisen Temperaturbeaufschlagung und thermischen Trennung bzw. Stoffumwandlung unterzogen und die anfallenden festen Rückstände in eine Hochtemperaturschmelze überführt. Hierzu wird das zu entsorgende Gut chargenweise zu Kompaktpaketen komprimiert und durchläuft die Temperaturbehandlungsstufen in Richtung steigender Temperatur von einer Niedertemperaturstufe, in der unter Aufrechterhaltung der Druckbeaufschlagung ein form- und kraftschlüssiger Kontakt mit den Wänden des Reaktionsgefäßes sichergestellt ist und organische Bestandteile entgast werden, zu einer Hochtemperaturzone, in der das entgaste Entsorgungsgut eine gasdurchlässige Schüttung ausbildet und durch kontrollierte Zugabe von Sauerstoff Synthesegas erzeugt wird. Dieses Synthesegas wird dann aus der Hochtemperaturzone abgeleitet und kann weiter verwertet werden.

Diese Ableitung des Rohsynthesegases des Hochtemperaturreaktors ist ihrerseits fest mit einer Gaskammer

zur Gasschnellkühlung verbunden, die eine Wasserinjektionseinrichtung für Kaltwasser in den heißen Rohsynthesegasstrom besitzt. Diese Gasschnellkühlung (Schockkühlung) verhindert eine erneute Synthese von Schadstoffen, da das Rohsynthesegas durch die Schockkühlung den kritischen Temperaturbereich sehr rasch durchläuft und auf eine Temperatur abgekühlt wird, bei der eine Neusynthese der Schadstoffe nicht mehr stattfindet. Diese Kaltwasserinjektion in den Rohsynthesegasstrom bindet zusätzlich im Gasstrom mitgeführte Flüssigkeits- oder Feststoffpartikel, so daß nach der Schnellkühlung ein gut vorgereinigtes Rohsynthesegas erhalten wird.

Bei dieser in der EP 91 11 8158.4 beschriebenen Anlage können aus den im Müll enthaltenen Schwefelanteilen nicht nur  $H_2S$  sondern auch geringe Spuren von COS gebildet werden, die den Vergasungsbereich in gasförmiger Form mit dem gebildeten Synthesegas verlassen.

Die im Syntheserohgas vorhandenen  $H_2S$ -Bestandteile werden anschließend in einer Gaswäsche mit Eisenchelat vollständig aufgenommen und zu elementarem Schwefel oxidiert und dadurch aus dem Syntheserohgas entfernt, während das COS nur teilweise von dem Eisenchelat gebunden und/oder zersetzt wird. Das nichtaufgenommene COS verbleibt im Synthesegas und wird bei der anschließenden, beispielsweise thermischen Nutzung des Synthesegases in  $SO_2$  transformiert und als Schadstoff in die Atmosphäre abgegeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung vorzuschlagen, mit de-

nen der erfindungsgemäße Entsorgungs- und Nutzbar-  
machungsprozeß ohne schädliche Emissionen von SO<sub>2</sub>  
durchgeführt werden kann.

5 Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch  
1 und die Vorrichtung nach Anspruch 12 gelöst. Vor-  
teilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Ver-  
fahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden  
in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen gegeben.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren schließt sich inhalt-  
lich an das in der EP 91 11 8158.4 offenbarte Verfah-  
ren an, wobei bezüglich des Verfahrens und der Vor-  
richtung die Offenbarung dieser Druckschrift hiermit  
15 vollständig in den Offenbarungsgehalt dieser Anmel-  
dung eingeschlossen wird.

15



20

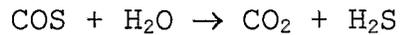
Erfindungsgemäß wird die oben genannte Schadstoffbe-  
lastung vermieden, indem das in dem Hochtemperaturre-  
aktor erzeugte Synthesegas einer 2-stufigen schockar-  
tigen Wasserbeaufschlagung zur Abkühlung unterworfen  
wird. In einer ersten schockartigen Abkühlung wird  
das Synthesegas auf eine Temperatur zwischen 150 °C  
bis 200 °C abgekühlt und verweilt dort für eine  
25 vorbestimmte Zeit. Anschließend erfolgt eine weitere  
schockartige Wasserbeaufschlagung bis zur Abkühlung  
unter 90 °C.

25

30

Durch die schockartige Abkühlung wird die Neubildung  
von Dioxinen und Furanen in dem Synthesegas ausge-  
schlossen. Dadurch, daß das Synthesegas in einem er-  
sten Schritt auf eine Temperatur zwischen 150 °C und  
200 °C abgekühlt wird, wird anschließend das in dem  
Synthesegas enthaltene COS unter Anwesenheit von Was-  
35 serdampf gemäß der folgenden Gleichung

35



in Schwefelwasserstoff transformiert.

5 Um diese Transformation zu erreichen wird in einer  
ersten Abkühlstufe vorteilhafterweise gasvolumen-  
abhängig soviel Wasser in den Gasstrom eingedüst, daß  
das Gas schockartig auf die genannte Temperatur zwi-  
schen 150 °C und < 200 °C abgekühlt wird. Durch diese  
10 Eindüsung von Kühlwasser enthält das abgekühlte Syn-  
theserohgas bereits den für die Umwandlung von COS  
erforderlichen hohen Wasserdampfanteil um COS in H<sub>2</sub>S  
zu transformieren.

15 Anschließend wird die Endtemperatur des Syntheseroh-  
gases unterhalb von 90 °C durch eine zweite schockar-  
tige Wasserabkühlung mittels Eindüsen von Kühlwasser  
durchgeführt.

20 Da nunmehr im Syntheserohgas Schwefelwasserstoff vor-  
liegt und dieser in einer anschließenden Gasreini-  
gungsstufe mittels Eisenchelate entfernt wird, enthält  
anschließend das Syntheserohgas keine nennenswerten  
COS-H<sub>2</sub>S- Anteile. Damit wird auch bei der anschlie-  
25 ßenden thermischen Nutzung des Syntheserohgases die  
Bildung von SO<sub>2</sub> vermieden und das Abgas aus der ther-  
mischen Nutzung von sonst üblichen SO<sub>2</sub>-Anteilen be-  
freit.

30 Idealerweise erfolgt die Wassereindüsung in beiden  
Stufen der Schnellabkühlung mittels einer Vielzahl  
von Düsen die zu- oder abschaltbar sind. In diesem  
Falle kann über eine Regelung der Zu- bzw. Abschalt-  
35 tung einzelner Düsen die in das Synthesegas injizier-  
te Wassermenge derart geregelt werden, daß die ge-  
wünschten Endtemperaturen des Synthesegases zwischen

150 °C und 200 °C für die erste Wasserabkühlung bzw. < 90 °C für die zweite Wasserabkühlung erzielt werden.

5 Im folgenden werden einige Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung beschrieben werden.

Es zeigen

10

Figur 1 eine erfindungsgemäße Vorrichtung; und

Figur 2 eine erfindungsgemäße Gasschnellabkühlung.

15

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Stoffaufbereitung, -wandlung und -nachbehandlung mit einem Hochtemperaturreaktor 10.

20

In Figur 1 ist gezeigt, wie Restmüll in eine Verdichtungs-  
20 dichtungspresse eingebracht wird. Dabei erfolgt die Verdichtung durch eine Verdichtungs-  
presse 1, die in ihrem Aufbau einer an sich bekannten Schrottpresse entspricht, wie sie z.B. für die Verschrottung von Fahrzeugen eingesetzt wird. Eine schwenkbare Preßplatte 2  
25 ermöglicht das Beschicken der Presse 1 mit Mischabfall. Eine Preßfläche 3 befindet sich in linker Position, so daß der Beschickungsraum der Presse voll geöffnet ist. Durch das Einschwenken der Preßplatte 2  
in die dargestellte horizontale Position wird der Abfall  
30 zunächst in vertikaler Richtung verdichtet. Danach bewegt sich die Preßfläche 3 horizontal in die in ausgezogener Linienführung dargestellte Lage und verdichtet das Abfallpaket in horizontaler Richtung. Die hierzu benötigten Gegenkräfte werden durch eine

nicht dargestellte aus- und einfahrbare Gegenplatte aufgenommen. Nachdem der Verdichtungs Vorgang abgeschlossen ist, wird die Gegenplatte ausgefahren und der verdichtete Abfallpfropfen mit Hilfe der sich

5  nach rechts weiterbewegenden Preßfläche 3 in einen unbeheizten Bereich 5 des Schubofens 6 eingeschoben und so dessen Gesamtinhalt entsprechend weitertransportiert, nachverdichtet und mit der Kanal- bzw. Ofenwand in Druckkontakt gehalten. Anschließend wird

10 die Preßfläche 3 in die linke Endposition zurückgefahren, die Gegenplatte eingefahren und die Preßplatte 2 in die Vertikalposition zurückgeschwenkt. Die Verdichtungspressen 1 ist damit für eine Neubeschickung bereit. Die Abfallverdichtung ist so groß, daß

15 der in den unbeheizten Bereich 5 des Schubofens 6 eingeschobene Abfallpfropfen gasdicht ist. Die Beheizung des Schubofens erfolgt durch Flamm- und/oder Abgase, die einen Heizmantel 8 in Pfeilrichtung durchströmen.

20

Beim Durchschub des verdichteten Abfalles durch den Ofenkanal 6 breitet sich eine entgaste Zone zur Mittelebene des Schubofens 6 hin aus, begünstigt durch die mit dem Seiten/Höhen-Verhältnis  $>2$  seines Rechteckquerschnittes verbundene große Oberfläche. Beim

25 Eintritt in einen Hochtemperaturreaktor 10 liegt ein durch ständige Druckbeaufschlagung beim Durchschub kompaktiertes Gemisch von Kohlenstoff, Mineralien, Metallen und teilzersetzten vergasungsfähigen Komponenten vor. Dieses Gemisch wird im Bereich der Eintrittsöffnung in den Hochtemperaturreaktor 10 extrem

30 großer Strahlungshitze ausgesetzt. Die hiermit verbundene plötzliche Expansion von Restgasen im Schwel-

gut führt zu dessen stückiger Zerteilung. Das so erhaltene Feststoff-Stückgut bildet im Hochtemperaturreaktor ein gasdurchlässiges Bett 20, in dem der Kohlenstoff des Schwelgutes mit Hilfe von Sauerstofflanzen 12 zunächst zu CO<sub>2</sub> bzw. CO verbrannt wird. Die oberhalb des Bettes 20 den Reaktor 10 verwirbelt durchströmenden Schwelgase werden durch Cracken vollständig entgiftet. Zwischen C, CO<sub>2</sub>, CO und dem aus dem Abfall ausgetriebenen Wasserdampf stellt sich ein temperaturbedingtes Reaktionsgleichgewicht bei der Synthesegasbildung ein.

In dem mehr als 2000 °C heißen Kernbereich des Bettes 20 werden die mineralischen und metallischen Bestandteile des Schwelgutes aufgeschmolzen. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte überschichten sie sich dabei und entmischen sich. Typische Legierungselemente des Eisens, wie beispielsweise Chrom, Nickel und Kupfer, bilden mit dem Eisen des Abfalles eine verhüttbare Legierung, andere Metallverbindungen, beispielsweise Aluminium, oxidieren und stabilisieren als Oxide die Mineralschmelze.

Die Schmelzen treten direkt in einen Nachbehandlungsreaktor 16 ein, in dem sie in einer mit Hilfe einer O<sub>2</sub>-Lanze 13 eingebrachten Sauerstoffatmosphäre, gegebenenfalls unterstützt durch nicht dargestellte Gasbrenner, Temperaturen von mehr als 1400 °C ausgesetzt werden. Mitgeschleppte Kohlenstoffpartikel werden oxidiert, die Schmelze wird homogenisiert und in ihrer Viskosität erniedrigt.

Bei ihrem gemeinsamen Austrag in ein Wasserbad 17 granulieren Mineralstoff und Eisenschmelze getrennt und können danach magnetisch sortiert werden.

Das im oberen Teil des Hochtemperaturreaktors 10, der einen Stabilisierungsbereich bildet, erzeugte Rohsynthesegas wird über eine Rohsynthesegasleitung 30 zu einem Behälter bzw. Kammer 14 geleitet, in dem das Synthesegas durch Wassereindüsung 2-stufig auf weniger als 90 °C schockartig gekühlt wird. Im Gas mitgeschleppte Bestandteile (Mineralien und/oder Metall in geschmolzenem Zustand) werden im Kühlwasser abgeschieden, Wasserdampf kondensiert, so daß sich das Gasvolumen verringert und so die Gasreinigung erleichtert wird, die sich an die Schockkühlung in an sich bekannten Anordnungen anschließen kann. Das zur schockartigen Kühlung des Synthesegasstromes verwendete Wasser kann gegebenenfalls nach Aufreinigung, beispielsweise in einem Absetzer 32, wiederum zur Kühlung verwendet und folglich im Kreislauf geführt werden. Bei der Schnellabkühlung des Rohsynthesegases durch Einsprühen von Kühlwasser in den Rohsynthesegasstrom werden nicht nur Flüssigbestandteile und Feststoffbestandteile (Stäube etc.) aus dem Rohsynthesegas entfernt, sondern das Kühlwasser nimmt zusätzlich auch Gasbestandteile aus dem Rohsynthesegas auf. Dies erfolgt beispielsweise durch Emulgieren von feinsten Gasbläschen in dem Kühlwasser bzw. durch Lösung von Gasen aus dem Rohsynthesegas.

In der Kammer 14 erfolgt die Abkühlung auf unter 90 °C in einem 2-stufigen Verfahren. In einer ersten Stufe wird Wasser in das Synthesegas injiziert, so daß das Synthesegas sich auf eine Temperatur zwischen 150 °C und 200 °C abkühlt. Dann verweilt das so abgekühlte Synthesegas bei dieser Temperatur, bis das im Synthesegas enthaltene COS in H<sub>2</sub>S umgewandelt worden ist. Anschließend erfolgt die zweite Stufe der schockartigen Schnellabkühlung durch weitere Injek-

tion von Kühlwasser zur Abkühlung des Synthesegases auf unter 90 °C.

5 Das Kühlwasser wird aus dem Behälter 14 über eine  
Leitung 31 in einen Beruhigungsbereich, hier einen  
Lamellenklärer 32, geleitet, wo die in ihm enthal-  
tenen Feststoffe, z.B. Schwebeteilchen, sich ab-  
setzen und die aufgenommenen Gase aus dem Kühlwasser  
10 ausgegasen. Das so aufgereinigte Kühlwasser wird über  
eine Leitung 33 in den Behälter 14 wieder zur Kühlung  
des Rohsynthesegases zurückgeleitet und folglich in  
einem Kreislauf geführt.

15 Das in der Kammer 14 gereinigte Rohsynthesegas ver-  
läßt den Behälter 14 über eine Leitung 30a und wird  
anschließend einer Feinwäsche bzw. Feinreinigung in  
Wäschern 34, 34a, 34b und 34c unterzogen. Der Wäscher  
34a ist dabei eine Waschstufe, bei der dem Rohsyn-  
thesegas mittels Eisenchelat das H<sub>2</sub>S entzogen wird,  
20 das anschließend als reiner Schwefel ausgetragen wer-  
den kann.

Die so fein gereinigten Synthesegase können über eine  
Leitung 38 der Nutzung, beispielsweise in einem Gas-  
25 generator 35, zugeführt werden oder auch im Störungs-  
falle einer Brennkammer mit Kamin zugeführt werden,  
wo sie unter Zwangsluftzufuhr ökologisch unbedenklich  
verbrannt und entsorgt werden können.

30 Da das Synthesegas frei von COS und H<sub>2</sub>S ist, enthal-  
ten die Abgase aus der Synthesegasnutzung, beispiels-  
weise die Abgase des Gasgenerators 35 keine nennens-  
werten Schwefeldioxid-Anteile mehr und sind bezüglich  
der Schwefelanteile emissionsfrei. Sie können unmit-  
35 telbar, d.h. ohne Rauchgasreinigung über einen  
Schornstein 36 in die Umwelt entlassen werden.

Figur 2 zeigt eine Kammer 14 mit 2-stufiger Schnell-  
abkühlung, wobei in Figur 2 dieselben Elemente mit  
denselben Bezugszeichen wie in Figur 1 bezeichnet und  
daher nicht weiter beschrieben werden.

Die noch ungereinigten Synthesegase treten über die  
Leitung 30 und ein Zentralrohr 101 in die Kammer 14  
ein. Innerhalb des Zentralrohres ist eine erste Was-  
serinjektionseinrichtung 103 mit Wasserdüsen 105 an-  
geordnet. Diese Wasserinjektionseinrichtung 103 wird  
über eine Leitung 33a mit Kühlwasser versorgt und  
sprüht Kühlwasser in den Synthesegasstrom in dem Zen-  
tralrohr 101. Mittels Zu- und Abschalten einzelner  
Wasserdüsen 105 wird dabei der Wasserstrom so einge-  
regelt, daß die durch das Kühlwasser abgekühlten Syn-  
thesegase eine Temperatur zwischen 150 °C und 200 °C  
aufweisen. Die so erstmals schockartig auf 150 °C bis  
200 °C abgekühlten Synthesegasrohre strömen entlang  
des Zentralrohres 101, wobei das in dem Synthesegas  
enthaltene COS zu H<sub>2</sub>S umgesetzt wird. Über das Volu-  
men oder die Länge des Zentralrohres 101 läßt sich  
die Verweilzeit des Synthesegases bei 150 °C bis 200  
°C so einregeln, daß das Synthesegas erst dann in die  
zweite Stufe der Schnellabkühlung eintritt, wenn das  
enthaltene COS vollständig abgebaut ist.

Am Ende des Zentralrohres 101 tritt das Synthesegas  
in das das Zentralrohr 101 umgebende Volumen der Kam-  
mer 14 ein, und wird dort über eine zweite Wasser-  
injektionseinrichtung 104 mit Wasserdüsen 105a mit  
Wasser besprüht und schockartig auf Temperaturen un-  
ter 90 °C abgekühlt. Die Wasserinjektionseinrichtung  
104 wird dabei über eine Kühlwasserzuleitung 33b mit  
Kühlwasser versorgt. Auch hier wird die über die Dü-  
sen 105a eingesprühte Kühlwassermenge mittels Zu- und

Abschalten einzelner Düsen 105a derart eingeregelt, daß die Temperatur des abgekühlten Synthesegases unter 90 °C liegt. Damit kann in dem Synthesegas keine erneute Synthese von Dioxinen oder Furanen stattfinden.

5

Das so auf unter 90 °C abgekühlte Synthesegas verläßt über die Leitung 30a die Kammer 14 in Richtung der Gasfeinwäscher 34 bis 34c aus Figur 1.

10

Die Kammer 14 weist weiterhin einen Sumpf 102 und eine Auslaßleitung 31 auf, über die das eingesprühte Kühlwasser gesammelt und abgeleitet wird (siehe Figur 1).

15

20

## Patentansprüche

- 5           1. Verfahren zur Entsorgung und Nutzbarmachung von  
Abfallgütern aller Art, bei dem unsortierter,  
unbehandelter, beliebige Schadstoffe in fester  
und/oder flüssiger Form enthaltender Industrie-,  
Haus- und/oder Sondermüll sowie Industriegüter-  
10           terwracks einer stufenweisen Tempera-  
turbeaufschlagung und thermischen Trennung bzw.  
Stoffumwandlung unterzogen werden und die anfal-  
lenden festen Rückstände in eine Hochtemperatur-  
schmelze überführt werden, wobei das Entsor-  
15           gungsgut chargenweise zu Kompaktpaketen kompri-  
miert die Temperaturbehandlungsstufen in Rich-  
tung steigender Temperatur mit mindestens einer  
Niedertemperaturstufe, in der unter Aufrecht-  
erhaltung der Druckbeaufschlagung ein form- und  
20           kraftschlüssiger Kontakt mit den Wänden des Re-  
aktionsgefäßes sichergestellt ist, und mit min-  
destens einer Hochtemperaturzone, in der das  
Entsorgungsgut Synthesegas erzeugt und eine gas-  
durchlässige Schüttung sowie eine oberhalb der  
25           Schüttung befindliche Stabilisierungszone für  
die Synthesegase ausbildet, durchlaufen werden,  
und das erzeugte Synthesegas aus der Stabilisie-  
rungszone abgeleitet wird,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
30           d a ß  
das abgeleitete Synthesegas unmittelbar nach  
Verlassen des Hochtemperaturreaktors einer er-

sten schockartigen Wasserbeaufschlagung bis zur Abkühlung auf 150 °C bis 200 °C und anschließend einer zweiten schockartigen Wasserbeaufschlagung bis zur Abkühlung unter 90 °C unterworfen wird.

5

2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das abgeleitete Synthesegas zwischen der ersten und der zweiten Wasserbeaufschlagung für eine vorbestimmte Zeitdauer bei ca. 150 °C bis 200 °C verweilt.

10

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur ersten und/oder zweiten Wasserbeaufschlagung eingesetzte Wassermenge in Abhängigkeit vom Volumenstrom des Synthesegases geregelt wird.

15

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beaufschlagung des Synthesegases mit Wasser über eine Vielzahl von Düsen erfolgt.

20

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die beaufschlagte Wassermenge durch Zu- bzw. Abschalten einzelner Düsen unter Konstanthaltung der durch jede zugeschaltete Düse beaufschlagten Wassermenge variiert wird.

25

- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die zweite Wasserbeaufschlagung der in dem Synthesegas enthaltene Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) mittels Eisenchelat aus dem Synthesegas entfernt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Normalbetrieb zumindest die Niedertemperaturstufe, die unter Aufrechterhaltung der Druckbeaufschlagung in form- und kraftschlüssigem Kontakt mit den Wänden des Reaktorgefäßes unter Sauerstoffabschluß durchlaufen wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Normalbetrieb die Niedertemperaturstufe im Temperaturbereich zwischen  $100\text{ }^{\circ}C$  und  $600\text{ }^{\circ}C$  durchlaufen wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Normalbetrieb die Hochtemperaturstufe unter Sauerstoffzugabe durchlaufen wird.
- 25 10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß im Normalbetrieb die Kohlenstoffanteile in der Schüttung durch dosierte Zugabe von Sauerstoff zu Kohlendioxid
- 30

vergast werden, so daß das Kohlendioxid beim Durchdringen der kohlenstoffhaltigen Schüttung in Kohlenmonoxid reduziert wird.

- 5           11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Normalbetrieb die Hochtemperaturstufe bei Temperaturen von mehr als 1000 °C durchlaufen wird.
- 10           12. Vorrichtung zur Stoffaufbereitung, -wandlung und - nachbehandlung von Entsorgungsgut aller Art mit mehreren thermischen Behandlungsstufen, die mindestens eine Niedertemperaturstufe unter Sauerstoffabschluß und mindestens eine Hoch-
- 15           temperaturstufe unter Sauerstoffzufuhr bei Temperaturen über 1000 °C umfassen, sowie mit einer in der Hochtemperaturstufe angeordneten Stabilisierungszone und einem Auslaß für das in der Hochtemperaturstufe erzeugt Gasgemisch, wobei
- 20           alle Reaktionsräume der Behandlungsstufen schleusenfrei fest miteinander verbunden sind und in der Hochtemperaturstufe Vorrichtungen zum Einspeisen von Sauerstoff und Vorrichtungen zum Einspeisen von Brennstoff vorgesehen sind,
- 25           d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
          d a ß
- die Gasauslaßseite der Hochtemperaturstufe mit einer ersten Gasschnellabkühlung und einer der ersten Gasschnellkühlung im Gasstrom folgenden
- 30           zweiten Gasschnellabkühlung verbunden ist, die jeweils eine erste bzw. zweite Wasserinjektions-

einrichtung für Kaltwasser in den heißen Strom des Gasgemisches bzw. des Abgases aufweisen.

- 5 13. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder die zweite Gasschnellabkühlung eine Steuerungsvorrichtung zur Regelung der in dem Strom des Gasgemisches injizierten Menge an Kaltwasser bzw. dessen Stromstärke aufweisen.
- 10 14. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge bzw. Stromstärke des injizierten Kaltwassers derart regelbar ist, daß das Synthesegas in der ersten Schnellabkühlung auf ca. 150 °C bis 200 °C  
15 und/oder in der zweiten Schnellabkühlung auf unter 90 °C schockgekühlt wird.
- 20 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder zweite Wasserinjektionseinrichtung eine Vielzahl von Düsen zur Injektion von Wasser in die erste bzw. zweite Schnellabkühlung aufweisen.
- 25 16. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen zu- und abschaltbar sind.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der zweiten Gas-schnellabkühlung eine Einrichtung zur Gasreinigung nachgeordnet ist.

5

18. Vorrichtung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Gasreinigung eine Reinigungsstufe zur Entfernung von H<sub>2</sub>S mittels Eisenchelat aufweist.

10

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Gas-schnellabkühlung für das Synthesegasgemisch eine Einrichtung zur Gasverwertung, beispielsweise ein Gasmotor, ein Generator oder dergleichen, nachgeordnet ist.

15

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum für die Niedertemperaturstufe ein horizontal angeordneter, außen beheizter Schubofen rechteckigen Querschnittes ist, dessen Verhältnis Ofenbreite zu Ofenhöhe größer zwei ist, wobei die Ofenlänge durch die Beziehung  $L_{\text{Ofen}} \geq 5 \sqrt{F_{\text{Ofen}}}$  gegeben ist, mit  $F_{\text{Ofen}}$  als Querschnittsfläche des Schubofens.

20

25

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum für die Hochtemperaturstufe als vertikaler

30

Schachtofen ausgebildet ist, in den oberhalb seines Bodens der Reaktionsraum für die Niedertemperaturstufe mündet.

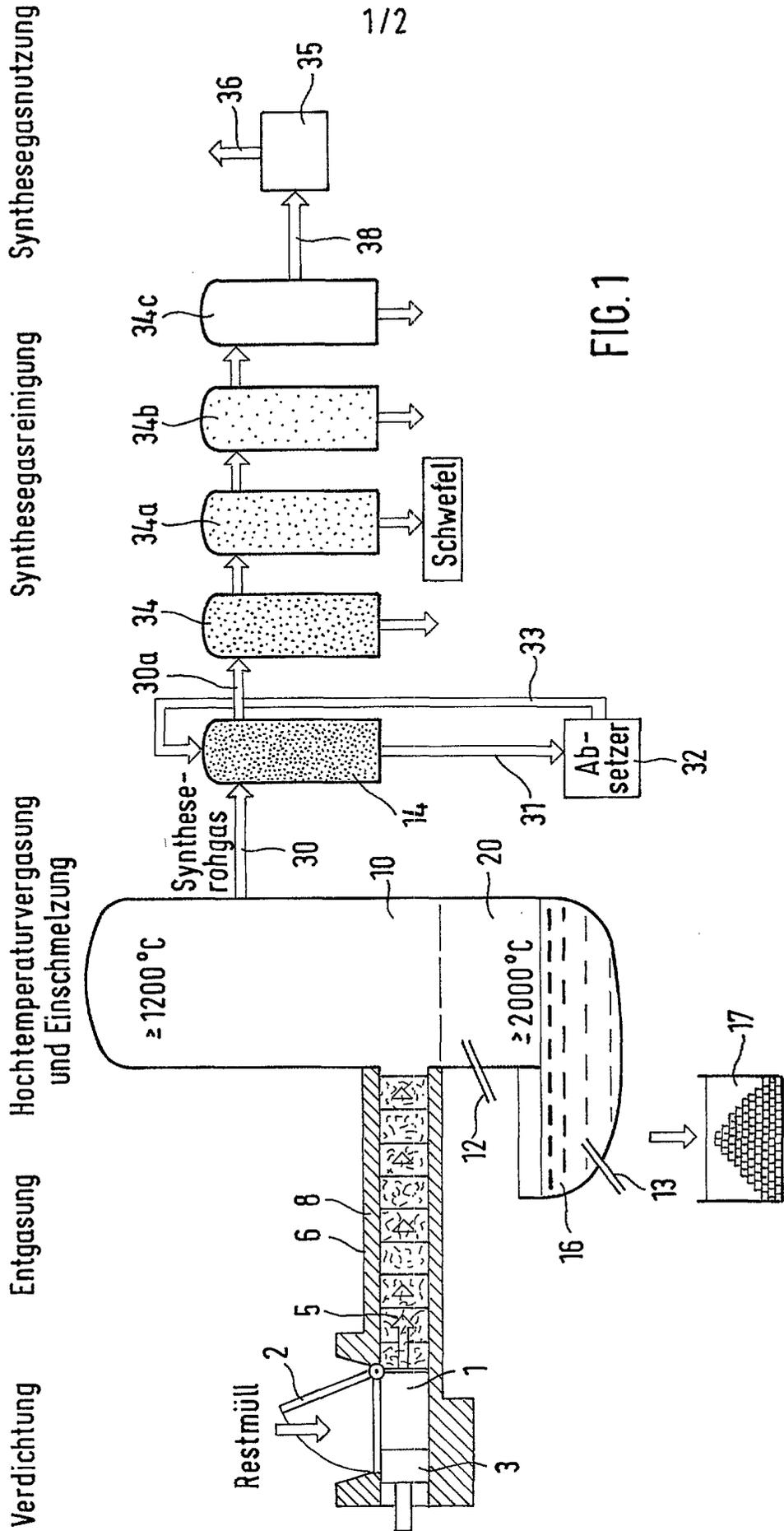
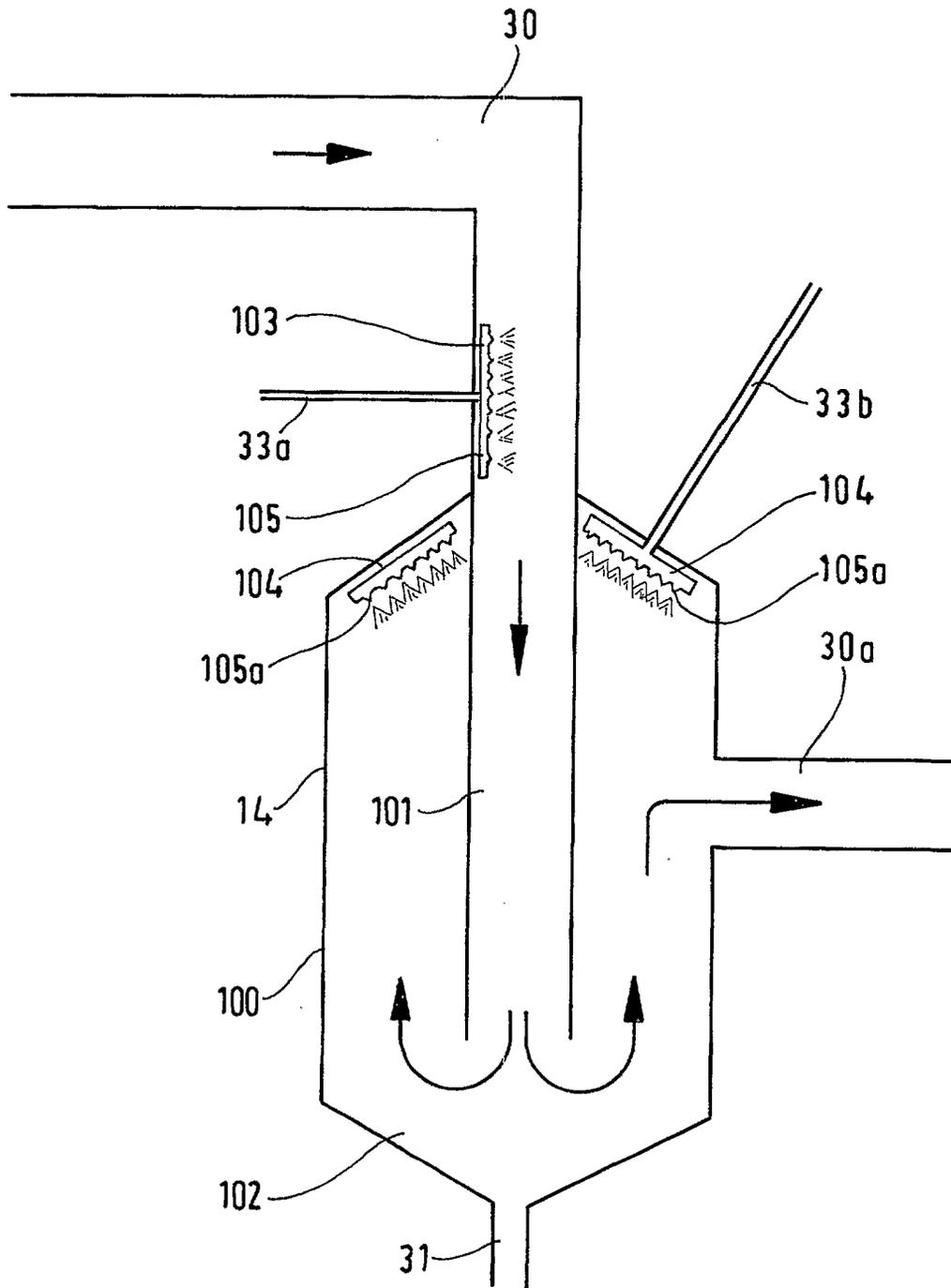


FIG. 1

2/2

FIG. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No

PCT/EP 01/00273

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10K1/06 B01D47/12 C10J3/84 C10B53/00

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10B C10K C10J B01D

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, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 520 086 A (THERMOSELECT AG) 30 December 1992 (1992-12-30) cited in the application the whole document ---	1,6-17, 19,21
A	HU 213 189 B (THERMOSELECT AG) 28 March 1997 (1997-03-28) figure 3 claims 15,16 ---	1,6-17, 19-21
A	DE 39 23 840 C (RHEINISCHE BRAUNKOHLLENWERKE AG) 17 January 1991 (1991-01-17) column 1, line 39 -column 3, line 12 ---	1,12
A	US 4 175 929 A (FRUMERMAN ROBERT ET AL) 27 November 1979 (1979-11-27) figure 1 ---	1-5,12
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

9 July 2001

Date of mailing of the international search report

16/07/2001

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

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00273

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 412 587 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 13 February 1991 (1991-02-13) figure page 3, line 20 - line 38 -----	1-5, 12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00273

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0520086	A	30-12-1992	DE 4120061 A	24-12-1992
			DE 4130416 C	10-12-1992
			AT 140473 T	15-08-1996
			AT 146816 T	15-01-1997
			DE 59108007 D	22-08-1996
			DE 59108437 D	06-02-1997
			DK 520086 T	04-11-1996
			DK 661368 T	20-01-1997
			EP 0661368 A	05-07-1995
			ES 2089087 T	01-10-1996
			ES 2096493 T	01-03-1997
			AT 402964 B	27-10-1997
			AT 207091 A	15-02-1997
			AU 635451 B	18-03-1993
			BE 1005186 A	18-05-1993
			CA 2053837 A,C	11-03-1993
			CH 682725 A	15-11-1993
			CN 1070356 A,B	31-03-1993
			DK 187691 A	11-03-1993
			ES 2048096 A	01-03-1994
			FR 2680989 A	12-03-1993
			GB 2259563 A,B	17-03-1993
			HK 6796 A	19-01-1996
			IT 1265681 B	29-11-1996
			JP 2729124 B	18-03-1998
			JP 6079252 A	22-03-1994
			KR 9503533 B	14-04-1995
			NL 9101757 A	01-04-1993
			SE 505614 C	22-09-1997
			SE 9200078 A	11-03-1993
			US 5282431 A	01-02-1994
-----				
HU 213189	B	28-11-1994	HU 66428 A,B	28-11-1994
-----				
DE 3923840	C	17-01-1991	NONE	
-----				
US 4175929	A	27-11-1979	NONE	
-----				
EP 0412587	A	13-02-1991	DE 3926575 A	14-02-1991
			DE 59002819 D	28-10-1993
			US 5041144 A	20-08-1991
-----				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00273

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C10K1/06 B01D47/12 C10J3/84 C10B53/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C10B C10K C10J B01D

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, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 520 086 A (THERMOSELECT AG) 30. Dezember 1992 (1992-12-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,6-17, 19,21
A	HU 213 189 B (THERMOSELECT AG) 28. März 1997 (1997-03-28) Abbildung 3 Ansprüche 15,16 ---	1,6-17, 19-21
A	DE 39 23 840 C (RHEINISCHE BRAUNKOHLLENWERKE AG) 17. Januar 1991 (1991-01-17) Spalte 1, Zeile 39 -Spalte 3, Zeile 12 ---	1,12
A	US 4 175 929 A (FRUMERMAN ROBERT ET AL) 27. November 1979 (1979-11-27) Abbildung 1 ---	1-5,12
	-/--	

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2001

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

Zuurdeeg, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 412 587 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 13. Februar 1991 (1991-02-13) Abbildung Seite 3, Zeile 20 - Zeile 38 -----	1-5,12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00273

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0520086	A	30-12-1992	DE 4120061 A	24-12-1992
			DE 4130416 C	10-12-1992
			AT 140473 T	15-08-1996
			AT 146816 T	15-01-1997
			DE 59108007 D	22-08-1996
			DE 59108437 D	06-02-1997
			DK 520086 T	04-11-1996
			DK 661368 T	20-01-1997
			EP 0661368 A	05-07-1995
			ES 2089087 T	01-10-1996
			ES 2096493 T	01-03-1997
			AT 402964 B	27-10-1997
			AT 207091 A	15-02-1997
			AU 635451 B	18-03-1993
			BE 1005186 A	18-05-1993
			CA 2053837 A, C	11-03-1993
			CH 682725 A	15-11-1993
			CN 1070356 A, B	31-03-1993
			DK 187691 A	11-03-1993
			ES 2048096 A	01-03-1994
			FR 2680989 A	12-03-1993
			GB 2259563 A, B	17-03-1993
			HK 6796 A	19-01-1996
			IT 1265681 B	29-11-1996
			JP 2729124 B	18-03-1998
			JP 6079252 A	22-03-1994
			KR 9503533 B	14-04-1995
			NL 9101757 A	01-04-1993
			SE 505614 C	22-09-1997
			SE 9200078 A	11-03-1993
			US 5282431 A	01-02-1994
<hr/>				
HU 213189	B	28-11-1994	HU 66428 A, B	28-11-1994
<hr/>				
DE 3923840	C	17-01-1991	KEINE	
<hr/>				
US 4175929	A	27-11-1979	KEINE	
<hr/>				
EP 0412587	A	13-02-1991	DE 3926575 A	14-02-1991
			DE 59002819 D	28-10-1993
			US 5041144 A	20-08-1991
<hr/>				