



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C10J 3/66, 3/58	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/02162 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1993 (04.02.93)
---	-----------	--

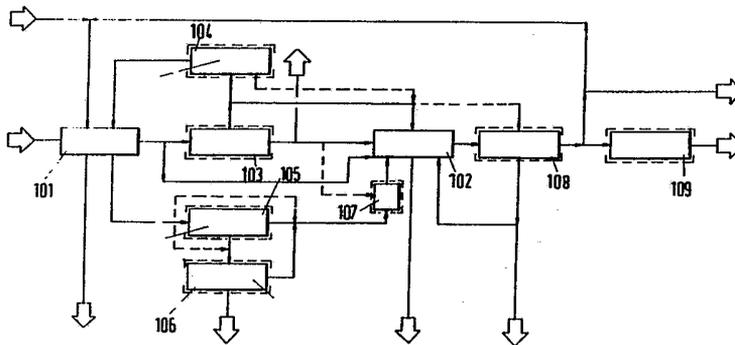
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01607</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 1992 (15.07.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 23 406.5 15. Juli 1991 (15.07.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JOHN BROWN DEUTSCHE ENGINEERING GMBH [DE/DE]; Alfredstraße 28, D-4300 Essen 1 (DE). VEBA OEL TECHNOLOGIE GMBH [DE/DE]; Johannesstraße 2-8, D-4650 Gelsenkirchen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REDEPENNING, Karl-Heinz [DE/DE]; Im Mensing 3, D-4285 Raesfeld (DE). WENNING, H., Peter [DE/DE]; Feldstiege 11, D-4285 Raesfeld (DE).</p>	<p>(74) Anwälte: PALGEN, Peter usw. ; Frühlingstraße 43A, D-4300 Essen 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
---	---

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SYNTHETIC OR FUEL GASSES FROM SOLID OR PASTY RESIDUES AND WASTE OR LOW-GRADE FUELS IN A GASIFYING REACTOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON SYNTHESE- ODER BRENNGASEN AUS FESTEN ODER PASTÖSEN REST- UND ABFALLSTOFFEN ODER MINDERWERTIGEN BRENNSTOFFEN IN EINEM VERGASUNGSREAKTOR

(57) Abstract

A process is disclosed for producing synthetic and/or fuel gasses from organic elements-containing residues and waste and/or low-grade fuels (charging materials) with oxygen-containing gasses by means of a flying stream or shaft gasifier. In order to obtain a product gas of a quality as uniform as possible, in spite of the handling difficulties presented by the charging materials, that may in particular be shredder-produced light materials from car recycling, a pyrolytic stage is arranged upstream of the gasifying reactor. The solid materials that leave the pyrolytic stage are gasified into product gas in the gasifying reactor and the gaseous fraction leaving the pyrolytic stage is used to supply heat to the production process and/or for further producing product gas.



(57) Zusammenfassung

Für ein Verfahren zum Herstellen von Synthese- und/oder Brenngasen aus organische Bestandteile enthaltenden Rest- und Abfallstoffen und/oder minderwertigen Brennstoffen (Einsatzstoffen) mit sauerstoffhaltigen Gasen unter Verwendung eines Flugstrom- oder Schachtvergasers soll erreicht werden, daß trotz der schwierigen Handhabbarkeit des Einsatzstoffes, bei dem es sich insbesondere auch um Shredder-Leichtgut aus der Kraftfahrzeugverwertung handeln kann, eine möglichst gleichmäßige Produktgasqualität gewährleistet wird. Hierzu wird dem Vergasungsreaktor eine Pyrolysebehandlungsstufe vorgeschaltet, wobei das hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Festgut in dem Vergasungsreaktor zu Produktgas vergast wird und die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Gasfraktion in dem Herstellungsprozeß zur Einbringung von Prozeßwärme und/oder zur weiteren Produktgasherstellung eingesetzt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolci
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verfahren zum Herstellen von Synthese- oder Brenngasen aus festen oder pastösen Rest- und Abfallstoffen oder minderwertigen Brennstoffen in einem Vergasungsreaktor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Da das Deponieren fester oder pastöser Rest- und Abfallstoffe sowie minderwertiger Brennstoffe nicht weiter vertretbar ist, gewinnt die Verwertung dieser Stoffe zunehmend an Bedeutung. Zu diesen Stoffen zählen z. B. Shredder-Leichtgut von Kraftfahrzeugen, Kunststoffe, Öl-, Lack- und Lösungsmittelschlämme, teilentwässerte Klärschlämme, nasse Braun- oder Steinkohle mit hohem Teergehalt, Altreifen und viele andere mehr. Diesen Stoffen ist gemeinsam, daß sie organische Bestandteile enthalten.

Minderwertige Brennstoffe, wie beispielsweise nasse Braunkohle oder Steinkohle mit hohem Teergehalt, Altreifen etc. können heute bereits - auch ohne unerwünschte Emissionen im abgezogenen Produktgas - vergast werden; insbesondere kann das Produktgas frei oder annähernd frei von den Heizwert mindernden und die weitere Verwendung einschränkenden sowie die Umwelt belastenden Verunreinigungen sein. Für diesen Zweck ist u. a. ein schachtförmiger Vergasungsreaktor entwickelt worden, bei dem die Besonderheit darin besteht, daß das Schüttgutbett in der Primärgaskammer zweischichtig aufgebaut ist. Eine erste Schicht des Schütt-

gutbettes besteht aus einem relativ hochwertigen Koks. Die zweite Schicht des Schüttgutbettes lagert als relativ dünne Schicht auf der ersten Schüttgutschicht und wird von dem minderwertigen Brennstoff gebildet. Dabei ist die zweite Schüttgutschicht mit ihrer freien Schüttungsfläche dem Primärgasbrenner in der Primärgaskammer zugewandt. Der Primärgasbrenner wird mit einem Brennstoff, Sauerstoff oder Luft und ggf. Wasserdampf beaufschlagt und liefert die für den endothermen Vergasungsprozess erforderliche fühlbare Wärme. Als Brennstoff werden dem Primärgasbrenner z. B. Altöle sowie ein pastöser Rückstand aus einer Papierfabrik zugeführt. Das durch die Verbrennung im Brenner entstehende Primärgas fällt mit einer Temperatur von 1500 bis 1800° C an. Bei Kontakt mit dem zu vergasenden Chargiergut (minderwertiger Brennstoff, z. B. einer Mischung aus Altreifen und Deinking-schlamm) reagiert das Primärgas mit diesem Chargiergut zu Rohgas. Das Rohgas weist beim Eintritt in das zweite Schüttgutbett z. B. 1.864° C auf und durchströmt anschließend das zweite Schüttgutbett aus Koks und verläßt dieses als fertiges Produktgas am oberen Ende des Schachtvergaser. Von der Dicke des (zweiten) Schüttgutbettes, d. h. des zu vergasenden Chargiergutes (minderwertigen Brennstoffes) und von der Einstellung der Primärvergasung hängt es ab, ob das hinter dem zweiten Schüttgutbett liegende Chargiergut, z. B. der höherwertige Koks, ebenfalls vergast oder lediglich bzw. in erster Linie als Filter für das hindurchtretende Rohgas dient. Die Einstellung der Primärvergasung erfolgt entweder über das Verhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoffträger im Brenner, oder über die Gesamtmenge an Primärvergasungsstoffen oder - falls statt Luft reiner Sauerstoff über den Brenner eingeführt wird - über das Verhältnis Sauerstoff zu Wasserdampf (EP 0 194 252 B1).

Versuche mit dem vorgenannten Schachtvergaser haben nun gezeigt, daß bei der Hochtemperaturvergasung einer Reihe

von Einsatzstoffen, wie z. B. der Shredderleichtfraktion aus der Kraftfahrzeug-Verwertung erhebliche Probleme auftreten; insbesondere ist es in manchen Fällen und insbesondere bei der Shredderleichtfraktion aus der Kfz-Verwertung schwierig, dieses Chargiergut so gleichmäßig in die Vergasungszone, d. h. speziell in den Primärgasraum einzubringen, daß das Produktgas eine ausreichend gleichmäßige Qualität hat. Zur Lösung dieses Problems sind bisher nicht veröffentlichte Bemühungen unternommen worden, den minderwertigen Brennstoff zu brikettieren, um ihn dann in einer stückigen Form durch konventionelle Schleusensysteme dem Schachtvergaser aufzugeben. Die Brikettierung als solche erwies sich aber als sehr aufwendig und derzeit noch nicht ausgereift genug.

Auch ein anderer bisher nicht veröffentlichter Lösungsansatz hat nicht zum Erfolg geführt. Gemäß diesem Lösungsansatz wird der Einsatzstoff gemahlen, wie es z. B. für den Einsatz von Brennstoffen in einem Flugstromvergasungsreaktor bekannt ist. Diese Mahlung erweist sich insoweit als problematisch, als verschleißintensive Stoffe, wie Glas, Steine, Eisen und andere in dem minderwertigen Brennstoff enthalten sein können. Außerdem ist diese Vorgehensweise sehr kostenintensiv.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die **Aufgabe** zugrunde, bei der Vergasung minderwertiger und/oder schwierig zu handhabender Einsatzstoffe und/oder organische Bestandteile enthaltender Rest- und Abfallstoffe, insbesondere bei der Vergasung der Shredderleichtfraktion bei der Kraftfahrzeugverwertung, eine möglichst gleichmäßige Produktgasqualität zu gewährleisten.

Zur **Lösung** dieser Aufgabe wird das Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 vorgeschlagen.

Durch die Erfindung wird eine Reihe bedeutsamer Vorteile erreicht. Hierzu zählen u. a.:

- Bei dem thermischen Vorbehandlungsschritt (Pyrolysebehandlungsschritt) des Einsatzstoffes fallen die Gasfraktion und die Festfraktion, insbesondere dann, wenn es sich bei dem Einsatzstoff um eine Shredderleichtfraktion handelt, in einem Mengenverhältnis an brenn- bzw. vergasbaren Material an wie es zum Betrieb eines Schachtvergasers oder Flugstromvergasungsreaktors erforderlich ist (etwa 60 % Gasfraktion und etwa 40 % Festfraktion); ein Zufeuern anderer Brennstoffe in einem Primärgasbrenner ist daher so gut wie nicht erforderlich;
- die Festfraktion aus der thermischen Vorbehandlung hat Eigenschaften wie etwa ein Hüttenkoks; deshalb kann bei der Vergasung auf den Einsatz von z. B. Hüttenkoks ganz verzichtet werden, so daß die Sekundärfraktion im Vergasungsreaktor (festes Chargiergut) nur noch aus der Festfraktion des thermisch behandelten minderwertigen Einsatzstoffes besteht; im Falle der Verwendung eines Schachtvergasers benötigt dieser also nicht mehr zwei unterschiedliche Chargiergüter und kann mithin einfacher aufgebaut sein, wie etwa in der DE 29 20 922 C3 oder in der EP 0 143 106 B1 beschrieben;
- bei der erfindungsgemäßen Vergasung der Einsatzstoffe fallen Umweltgifte wie Dioxine und Stickoxide nicht an, da die Dioxine bei der unter unterstöchiometrischen Bedingungen durchgeführten Vergasung nicht existieren können und, falls sie im Brennstoff des Primärgasbrenners vorhanden sind, bei den relativ hohen Verbrennungstemperaturen zerstört werden; Stickoxide aus der Primärgasverbrennung werden unter den Vergasungsbedingungen reduziert; außerdem weisen etwa anfallende Metalloxide einen im Vergleich zu anderen Verwertungsverfahren geringeren Oxidationsgrad auf und sind somit weniger toxisch;

- in dem Einsatzstoff enthaltene Ballaststoffe, wie z. B. Metalle können nach dem thermischen Vorbehandlungsschritt aus der Festfraktion durch einen üblichen Trennschritt abgetrennt werden, bevor die Festfraktion dem Vergasungsreaktor als Chargiergut aufgegeben wird;
- der Eintrag des festen Chargiergutes in den Vergasungsreaktor wird wesentlich vereinfacht und gleichmäßig.

Nach dem erfindungsgemäß bevorzugten Flugstromprinzip arbeitende Vergasungsreaktoren (Flugstromvergaser) sind hinreichend bekannt und bedürfen daher an dieser Stelle keiner besonderen Beschreibung; beispielhaft sei auf die DE-C2 27 21 047 und EP-B1-0 011 151 Bezug genommen. Während die Verwendung eines nach dem Flugstrom-Prinzip (auch als Flugstaub-Prinzip bekannt) arbeitender Vergasungsreaktor erfindungsgemäß bevorzugt wird, kommt alternativ auch ein nach dem Wirbelbett-Prinzip arbeitender Vergasungsreaktor, wie er u. a. in der EP-B1-0 011 151 angesprochen wird, für die erfindungsgemäße Verwendung in Betracht. Während bei den sogenannten Wirbelbettvergasern ein relativ breites und grobkörniges Körnungsband für den in dem Vergaser zu vergasenden Feststoff (typische Werte sind 0.1 mm bis 100 mm) eingesetzt wird, werden für die Verwendung in sogenannten Flugstromvergasern Körnungsbandbreiten von etwa 0,001 mm bis 5 mm eingesetzt. Die hinter der erfindungsgemäßen Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Festfraktion wird nach der Pyrolysebehandlung und vor der Flugstromvergasung hinsichtlich ihrer Körnungsbandbreite durch Mahlen, Sieben und/oder Sichten eingestellt, wobei die Körnungsbandbreite verringert wird (Anspruch 2).

Demgegenüber können bei der ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugten Verwendung eines Schachtvergasers die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallenden Feststoffe vorzugsweise

ohne eine besondere Einstellung der Körnungsbandbreite und ohne große Handling-Probleme beim Chargieren der Festfraktion in dem Schachtvergaser unmittelbar eingesetzt werden; eine relativ gleichmäßige Produktgasqualität ist auch bei dieser Fahrweise sichergestellt. Für einen solchen Anwendungsfall sind die eingangs erwähnten Schachtvergaser (EP-B1-0 194 252) grundsätzlich geeignet. Ein solcher Schachtvergaser weist einen schachtförmigen Behälter zur Aufnahme des festen, hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallenden Chargiergutes unter Ausbildung einer Wanderschicht mit einem Durchtritt für das Chargiergut am unteren Behälterende auf. Mit dem Durchtritt steht eine unter dem Behälter angeordnete, von einem Primärgasbrenner befeuerte Primärgaskammer in Verbindung, in der oberhalb einer Stützfläche eine dem Primärgasbrenner zugewandte Schüttungsfläche eines von dem festen Chargiergut unterhalb des Durchtrittes gebildeten Schüttgutbettes ausgebildet ist, wobei das Produktgas und die Schlacke aus dem Vergasungsprozeß in geeigneter Weise abgezogen werden. Insbesondere dann, wenn ein derartiger Schachtvergaser erfindungsgemäß verwendet wird, ist es von Vorteil, die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende, unter Betriebsbedingungen der Pyrolysebehandlung gasförmige Fraktion dem Primärgasbrenner insgesamt zuzuführen, um auf diese Weise dem endothermen Vergasungsprozeß Vergasungswärme zuzuführen. In diesem Falle werden die Gasfraktion und ggf. weitere Brennstoffe bevorzugt unter Ausbildung eines Flugstromes in der Primärgaskammer zugeführt.

Bevorzugt wird aber die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Gasfraktion zunächst einem Kondensationsschritt unterworfen. Die hinter der Kondensationsstufe anfallende Gasfraktion wird dann in dem erfindungsgemäßen Herstellungsprozeß von Synthese- und/oder Brenngasen weiterverwertet. Hierzu wird diese Gasfraktion dem Vergasungsreak-

tor oder der Pyrolysebehandlungsstufe zur Einbringung von Wärme für den endothermen Pyrolyse- bzw. Vergasungsschritt zugeführt oder dem hinter dem Vergasungsreaktor anfallenden Produktgas als Teil des Brenn- bzw. Synthesegases beige-mischt.

Die hinter der Kondensationsstufe anfallende Flüssigfraktion kann ggf. in einem anderen Prozeß verwertet werden, wird aber vorzugsweise dem Vergasungsreaktor zur Vergasung und/oder zur Einbringung von Wärme für den endothermen Vergasungsprozeß zugeführt. Hierbei werden nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (Anspruch 3) die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Festfraktion und die hinter der Kondensationsstufe anfallende Flüssigfraktion ge-mischt und dem Vergasungsreaktor gemeinsam zugeführt, wobei je nach Konsistenz des Gemisches vorzugsweise eine Pumpe oder eine Schneckenmaschine verwendet werden. Hierfür geeig-nete Förderorgane und Verfahrensweisen sind aus der DE-C2-27 21 047 und EP-B1-0 011 151 beispielhaft bekannt.

Eine besonders vorteilhafte Verwendung der erfindungs-gemäß hergestellten Gase ergibt sich aus Anspruch 4.

Es ist auch möglich, dem Einsatzstoff anorganische Rest- oder Abfallstoffe beizumischen, um darin enthaltene kontaminierende Substanzen in der Pyrolysebehandlungsstufe oder in der Vergasungsstufe aus dem Rest- oder Abfallstoff zu entfernen (Anspruch 5).

Weitere im Rahmen der Erfindung liegende Verfahrensva-rianten ergeben sich im Zusammenhang mit dem noch zu erläu-ternden Blockschaltbild (Fig. 1). Während erfindungsgemäß zu verarbeitende Einsatzstoffe entweder im wesentlichen fest oder pastös sind, wobei unter pastös nicht nur Fest/Flüssig-Mischungen, sondern auch mehr oder minder eingedick-

te Flüssigkeiten zu verstehen sind, können grundsätzlich auch flüssige Einsatzstoffe, d. h. organische Bestandteile enthaltende Rest- und Abfallstoffe und/oder minderwertige Brennstoffe für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren von Synthese- und/oder Brenngasen verwendet bzw. mitverwendet werden. In der Regel können flüssige Einsatzstoffe der zuvor genannten Art aber auch in anderen Prozessen zu Synthese- und/oder Brenngasen umgewandelt werden.

Auch hinsichtlich des verwendeten Vergasungsreakortyps können neben solchen, die, wie bevorzugt, nach dem Flugstromprinzip arbeiten oder als Schachtvergaser ausgebildet sind, auch andere Vergasertypen erfindungsgemäß eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür sind die bereits erwähnten Wirbelbettvergaser.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird die Vergasung in der Regel unter Druck von vorzugsweise 10 bis 100 bar durchgeführt. Höhere Vergasungsdrücke sind - grundsätzlich - möglich. Ebenso kann die Vergasung bei Atmosphärendruck oder im leichten Unterdruck (im Falle der Verwendung von Saugzuggebläsen) durchgeführt werden.

Die Erfindung basiert mithin auf dem Grundgedanken, zum Herstellen von Synthese- und/oder Brenngasen aus organische Bestandteile enthaltenden Rest- und Abfallstoffen und/oder minderwertigen Brennstoffen (Einsatzstoff) mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen und ggf. Wasserdampf den Einsatzstoff zunächst durch eine thermische Vorbehandlung unter Zufuhr von Wärme und im wesentlichen unter Vermeidung eines Verbrennens von Bestandteilen des Einsatzstoffes (Pyrolysebehandlung) in eine unter Betriebsbedingungen gasförmige und eine feste Fraktion zu trennen, die Festfraktion unter Herstellung des Synthese- und/oder Brenngases in dem

Vergasungsreaktor zu vergasen und die Gasfraktion zumindest teilweise in dem Herstellungsprozeß zur Einbringung von Prozeßwärme und/oder zum Herstellen zusätzlicher Mengen an Synthese- und/oder Brenngas zu verarbeiten.

Hinsichtlich der dem Vergasungsreaktor zuzuführenden Gas- bzw. Flüssigfraktion aus der thermischen Vorbehandlung des Einsatzstoffes versteht es sich, daß diese auch feste Bestandteile in Form feinkörnigen, insbesondere staubförmigen Materials aufweisen können.

Die thermische Vorbehandlung unter Zufuhr von Wärme und im wesentlichen unter Vermeidung eines Verbrennens von Bestandteilen des Brennstoffes unter Trennung in eine Gas- und eine Festfraktion kann auf die verschiedenste Weise erfolgen. Hierfür sind sogenannte Pyrolyseanlagen allgemein bekannt; wegen des Bekanntseins ihres Aufbaus und ihrer Verfahrensbedingungen brauchen diese hier im einzelnen nicht näher erläutert zu werden. Typische Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Pyrolyseanlagen und weitere minderwertige Brennstoffe sind z. B. die Pyrolyse von Abfallholz im Wirbelschichtreaktor oder die Pyrolyse von chemischen Produktionsrückständen im Drehrohrreaktor.

Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel beschriebenen, erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile bzw. Verfahrensschritte unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption bzw. ihren Verfahrensbedingungen keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so daß die in dem jeweiligen Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnung. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 ein Blockschaltbild sowie

Fig. 2 eine vereinfachte Verfahrensskizze für den Anwendungsfall eines Schachtvergasers.

Das in Fig. 1 wiedergegebene Blockschaltbild gilt grundsätzlich für jeden Vergasungsreakortyp, wird nachfolgend aber in erster Linie im Zusammenhang mit der bevorzugten Verwendung eines Flugstromvergasungsreaktors erläutert. Alternative Verfahrensführungen sind dabei gestrichelt dargestellt. Lediglich vorzugsweise zum Einsatz kommende Verfahrensstufen sind zusätzlich mit einer gestrichelten Linie umrandet.

Gemäß Fig. 1 wird ein organische Bestandteile enthaltender Rest- oder Abfallstoff und/oder minderwertiger Brennstoff, nachfolgend als Einsatzstoff bezeichnet, einer Pyrolysebehandlungsstufe 101, wie z.B. einem indirekt beheizten Drehrohrofen (Trommelwandtemperatur bis zu 900°C), aufgegeben. In dieser wird, weitestgehend sauerstofffrei, der Einsatzstoff unter Zufuhr von Wärme und im wesentlichen unter Vermeiden eines Verbrennens von Bestandteilen des Einsatzstoffes bei Temperaturen zwischen ca. 300 und 650 °C thermisch vorbehandelt. Für die Wärmezufuhr kann Fremdgas, hinter dem Vergasungsreaktor 102 anfallendes Produktgas und/oder hinter einer der Pyrolysestufe nachgeschalteten Kondensationsstufe 103 anfallendes, vorzugsweise in einer Pyrolysegasreinigungsstufe 104 anfallendes Pyrolysegas eingesetzt werden.

Das in der Pyrolysebehandlungsstufe 101 aus dem Einsatzstoff anfallende Zwischenprodukt wird getrennt als Dampf

(Gasfraktion) und Koks (Festfraktion) abgeführt. Die Festfraktion wird, ggf. nach Einstellen der Körnungsbandbreite in einer Mahl-, Sieb- und/oder Sichtstufe 105 auf das für den jeweiligen Vergasungsreakortyp (Vergasungsreaktor 102) verträgliche Maß eingestellt und dem Vergasungsreaktor 102, z.B. pneumatisch, zugeführt. In der Festfraktion enthaltene Wertstoffe, z. B. Metalle, können in einer Trennstufe 106, z. B. einer Siebvorrichtung, entfernt werden, bevor die Festfraktion dem Vergasungsreaktor 102 zugeführt wird.

Die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe 101 anfallende Gasfraktion wird als Dampf entweder dem Vergasungsreaktor zur Vergasung und/oder Einbringung von Reaktionswärme zugeführt oder zunächst durch eine Kondensationsstufe 103 geleitet. Das darin abgeschiedene, unter den Kondensationsbedingungen anfallende Restgas wird entweder, vorzugsweise nach Durchlaufen einer Pyrolysegasreinigungsstufe 104 der Pyrolysebehandlungsstufe zur Einbringung von Prozeßwärme zugeführt. Alternativ oder ergänzend kann das Pyrolysegas zur Einbringung von Vergasungswärme dem Vergasungsreaktor 102 oder dem dahinter anfallenden Produktgasstrom zugeführt werden. In diesen Fällen kann eine Pyrolysegasreinigungsstufe ggf. entfallen.

Das hinter der Kondensationsstufe 103 anfallende Öl (Flüssigfraktion) wird in anderen Prozessen verwertet oder, wie bevorzugt, in den Vergasungsreaktor 102 eingetragen. Vor allem dann, wenn dieses Öl mit der Festfraktion aus der Pyrolysebehandlungsstufe 101 gemeinsam vergast werden soll, können die beiden Fraktionen zunächst vereinigt und mittels einer Pumpe oder Schneckenmaschine 107 dem Vergasungsreaktor 102 aufgegeben werden.

Hinter dem Vergasungsreaktor fallen anorganische Bestandteile an, die nicht mehr deponiert werden müssen, son-

dern als Wertstoffe verwendbar sind. Das hinter dem Vergasungsreaktor 102 anfallende Produktgas wird in der Regel in einer Gasreinigungsstufe 108 gereinigt werden. Die aus dem Produktgas entfernten Bestandteile können zumindest als Teilstrom dem Vergasungsreaktor 102 aufgegeben werden, damit sie dort in Produktgas bzw. anorganische Bestandteile aufgeteilt werden. Im übrigen können angereicherte Schadgasbestandteile, wie Schwefel, Salze und Schwermetalle weiterverwertet werden.

Das hinter der Gasreinigungsstufe 108 anfallende Produktgas kann, wie bevorzugt, in einem, ggf. bereits vorhandenen, Kraftwerk 109 oder, ggf. teilweise, in der Pyrolysebehandlungsstufe 101 verfeuert werden oder als Synthesegas oder sonstiges Brenngas verwendet werden.

Der in Fig. 2 detailliert wiedergegebene Schachtvergaser 100 ist aus der DE 29 20 922 C3 bekannt. Ein Druckbehälter 1, der eine Außenisolierung 33 aufweist, bildet den Schachtvergaser 100. Der Druckbehälter 1 hat einen vertikalen oberen Abschnitt und einen seitlich abgewinkelten unteren Abschnitt. In dem oberen Abschnitt des Druckbehälters 1 wird das feste Chargiergut über eine Schleuse 4 aufgegeben, welche nach jedem Takt mit einem inerten Gas, z. B. Dampf, durch eine Leitung 5 gespült wird. Das stückige feste Chargiergut gelangt in einen in dem Druckbehälter 1 aufgenommenen Korb 3 aus Kühlwasserleitungen und bildet in diesem eine Schüttung 11 mit einem eine obere freie Oberfläche 12 aufweisenden Schüttkegel. Die Leitungen des Korbes 3 werden über einen unteren Ringverteiler 31 versorgt, zu welchem Fallrohre 30, die in dem Zwischenraum zwischen dem Korb 3 und dem Druckbehälter 1 liegen, von einem oberen Ringverteiler 29 führen, an welchem eine Kühlwasserzuführleitung 7 angeschlossen ist.

- 13 -

Der Korb 3 hat im unteren Drittel einen einwärts weisenden Vorsprung 20, welcher die obere Begrenzung einer darunter liegenden Primärgaskammer 21 bildet. Aufgrund der so in dem Korb 3 vorliegenden Verengung (Durchtritt) entsteht zwangsläufig am unteren Ende der Schüttung 11 eine schräg liegende böschungsartige freie Schüttungsfläche 13, welche die Primärgaskammer 21 auf dieser Seite begrenzt.

Unten steht die Schüttung 11 auf einer am unteren Teil des Korbes 3 ebenfalls von Kühlmittelleitungen gebildeten Schlackenwanne 22 auf. Im unteren Bereich, also unterhalb des Vorsprungs 20, ist die Innenseite des Korbes 3 einschließlich der Schlackenwanne 20 mit einer feuerfesten Stampfmasse 32 versehen. Die die untere freie Schüttungsfläche 13 der Schüttung 11 bildende Böschung hat einen Abstand von einem an der der Schüttung 11 abgewandten Ecke der Schlackenwanne 22 ausgebildeten Überlaufwehr 16.

Zwischen der unteren freien Schüttungsfläche 13 und dem Überlaufwehr 16 kann sich beim Betrieb des Schachtvergasers 100 die flüssige Schlacke mit einer freien Oberfläche in einem von der Schlackenwanne 22 aufgenommenen Schlackenbad 14 sammeln. Der äußere Teil der Primärgaskammer 21 wird von der Feuerfestmasse 32 des Korbes 3 begrenzt.

Dem Überlaufwehr 16 unmittelbar gegenüberliegend ist in der Wandung des Druckbehälters 1 ein Primärgasbrenner 2 angeordnet, dem die Gasfraktion aus der thermischen Vorbehandlung des minderwertigen Brennstoffes, Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltendes Gas und ggf. Dampf zugeführt werden. Der vom Primärgasbrenner 2 gebildete Primärgasstrahl 15 ist schräg nach unten in Richtung auf die untere freie Schüttungsfläche 13 und die freie Oberfläche des Schlackenbades

- 14 -

14 gerichtet. Auf diese Weise wird eine intensive Vergasung an der unteren freien Schüttungsfläche 13 und auch der auf dem Schlackenbad 14 aufschwimmenden Kohlenstoff enthaltenden Bestandteile erreicht und eine Verstopfung des Überlaufwehrs 16 verhindert, denn der Primärgasstrahl 15 ist dem zu dem Überlaufwehr 16 hinfließenden Schlackestrom entgegengerichtet.

Wegen der übrigen Einzelheiten wird auf die DE 29 20 922 C3 Bezug genommen. Die erfindungsgemäß als eine der möglichen Alternativen ebenfalls einsetzbare Anordnung (Schachtvergaser) für zwei Chargiergüter ist im einzelnen in der EP 0 194 252 B1 beschrieben. Auf diese beiden Druckschriften wird voll inhaltlich Bezug genommen, wobei zu bemerken ist, daß in der DE 29 20 922 C3 die Schüttung 11 aus einem relativ hochwertigen Brennstoff besteht, während der dort beschriebene Schachtvergaser im Falle der vorliegenden Erfindung für die Festfraktion des thermisch behandelten minderwertigen Brennstoffes verwendet wird.

Wie Figur 2 im übrigen zeigt, wird der als "Abfall" bezeichnete Einsatzstoff zunächst einer mit "Pyrolyse" bezeichneten Anlage für die thermische Vorbehandlung zugeführt. Diese erfolgt unter Zufuhr von Wärme und im wesentlichen unter Vermeidung des Verbrennens von Bestandteilen des Einsatzstoffes (minderwertigen Brennstoffes), wobei die Verfahrensführung in an sich bekannter Weise so erfolgt, daß eine Gas- und eine Feststofffraktion entstehen, die voneinander getrennt werden und in Figur 2 einerseits als "Pyrolysegas" (Gasfraktion) und andererseits als "Pyrolysekoks und Wertstoffe" (Festfraktion) bezeichnet sind. Hierbei versteht es sich, daß eine etwa anfallende Flüssigfraktion Bestandteil der "Festfraktion" und/oder "Gasfraktion" sein kann. Bei dieser thermischen Vorbehandlung werden z. B. folgende Verfahrensbedingungen eingestellt:

Temperaturen ca. 300 - 650° C sowie ein Entgasungsdruck von ca. $0,9 \times 10^5$ bis $1,2 \times 10^5$ Pascal.

In einem Trennapparat, wie einem Windsichter, einem Sieb oder sonstigem kann die "Festfraktion" in ihre Bestandteile "Pyrolysekoks" und "Wertstoffe" getrennt werden. Der "Pyrolysekoks" wird sodann über die Schleuse 4 dem Schachtvergaser 100 aufgegeben.

Das in der thermischen Vorbehandlung anfallende "Pyrolysegas" (Gasfraktion) wird dem Primärgasbrenner 2 aufgegeben.

Während die in dem Schachtvergaser 100 anfallende Schlacke bei der Austragsschleuse 26 ausgetragen wird, fällt das Produktgas nach Durchströmen der Schüttung 11 am Gasauslaß 6 an und wird von dort nach weiterer Reinigung von gas- und festen Verunreinigungen (H_2S , HCL, Staub) einem mit BHKW bezeichneten Blockheizkraftwerk als gasförmiger Brennstoff für Arbeitsmaschinen z. B. Gasmotore oder Gasturbinen benutzt, wobei bei der in dem Blockheizkraftwerk stattfindenden Verbrennung des Produktgases ein Rauchgas anfällt, das üblicher Weise über einen Kamin in die Atmosphäre abgegeben wird. Die Beheizung der Pyrolysetrommel kann sowohl direkt durch Verfeuerung von Pyrolysegas oder indirekt durch Entnahme von Rauchgas aus dem BHKW durchgeführt werden.

Bezugszeichenliste

1	Druckbehälter	32	feuerfeste Masse
2	Primärgasbrenner	33	Außenisolierung
3	Korb		
4	Schleuse	100	Schachtvergaser
5	Inertgasspüleleitung	101	Pyrolysebehandlungsstufe
6	Gasauslaß	102	Vergasungsreaktor
7	Kühlwasserzuführleitung	103	Kondensationsstufe
8	Kühlwasserabführleitung	104	Pyrolysegasreinigungsstufe
9	Förderschnecke	105	Mahl-, Sieb- und/oder
10	Förderschnecke		Sichtstufe
11	Schüttung	106	Trennstufe
12	Oberfläche	107	Schneckenmaschine/Pumpe
13	Schüttungsfläche	108	Gasreinigungsstufe
14	Schlackenbad	109	Kraftwerk
15	Primärgasstrahl		
16	Überlaufwehr		
17	Schlackenstrom		
18	Druckwasserstrahl		
19	Wasserbad		
20	Vorsprung		
21	Primärgaskammer		
22	Schlackenwanne		
23	Wasserstrahllanze		
24	Dampfdurchtrittsöffnung		
25	Dampfableiß		
26	Austragsschleuse		
27	Kondenzwasserableiß		
28	Ringsammler		
29	Ringverteiler		
30	Fallrohre		
31	Ringverteiler		

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von Synthese- und/oder Brenngasen aus festen oder pastösen, organische Bestandteile enthaltenden Rest- und Abfallstoffen und/oder minderwertigen Brennstoffen (Einsatzstoffen) mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen und ggf. Wasserdampf unter Verwendung eines nach dem Flugstromprinzip arbeitenden oder als Schachtvergaser ausgestalteten Vergasungsreaktors bei Temperaturen von etwa 800 °C bis etwa 1.700 °C und ggf. höher,

dadurch gekennzeichnet, daß

- a) zunächst durch eine thermische Vorbehandlung unter Zufuhr von Wärme und im wesentlichen unter Vermeidung eines Verbrennens von Bestandteilen des Einsatzstoffes (Pyrolysebehandlung), insbesondere in einem beheizten Drehrohr, in eine unter Betriebsbedingungen gasförmige, insbesondere dampfförmige, und eine feste Fraktion getrennt wird,
- b) die Festfraktion als festes zu vergasendes Chargiergut, ggf. nach Abtrennung von Wertstoffen, dem Vergasungsreaktor aufgegeben wird und
- c) die Gasfraktion ebenfalls dem Vergasungsreaktor aufgegeben oder nach einem Kondensationsschritt in der Weise in dem Herstellungsprozeß verwertet wird, daß die hinter der Kondensationsstufe anfallende Gasfraktion unmittelbar als Teil des Synthese- und/oder Brenngases mit dem hinter dem Vergasungsreaktor anfallenden Produktgasstrom vereinigt wird oder dem Vergasungsreaktor oder der Pyrolysebehandlungsstufe zur Einbringung von Wärme für den endothermen Prozeß zugeführt wird und die hinter der Kondensationsstufe anfallende Flüssigfraktion in einem anderen Prozeß verwertet oder den Vergasungsreaktor zur Vergasung und/oder zur Einbringung von Wärme für den endothermen Vergasungsprozeß zugeführt wird.

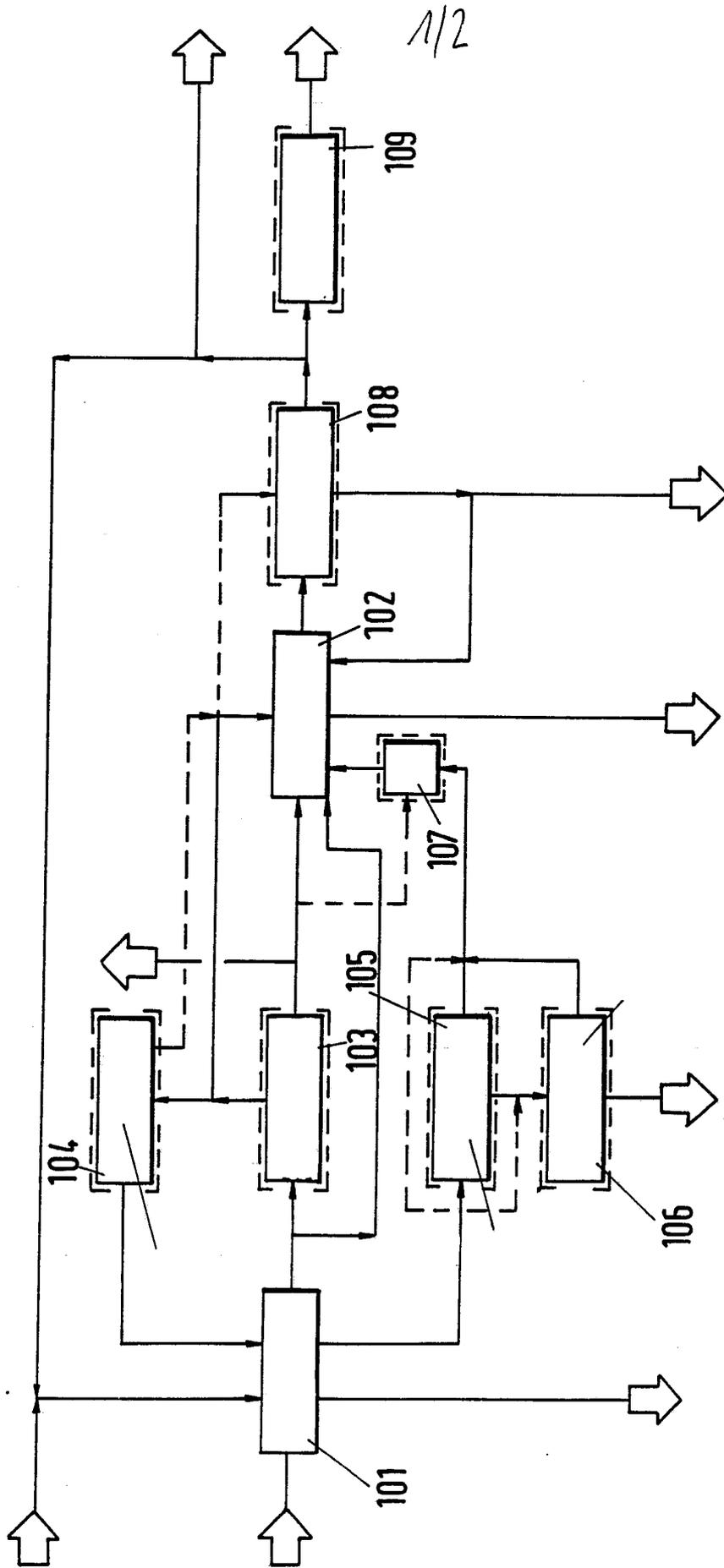
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Körnungsbandbreite der Festfraktion vor dem Vergasen in einem Flugstromvergasungsreaktor durch Mahlen, Sieben und/oder Sichten verringert wird.

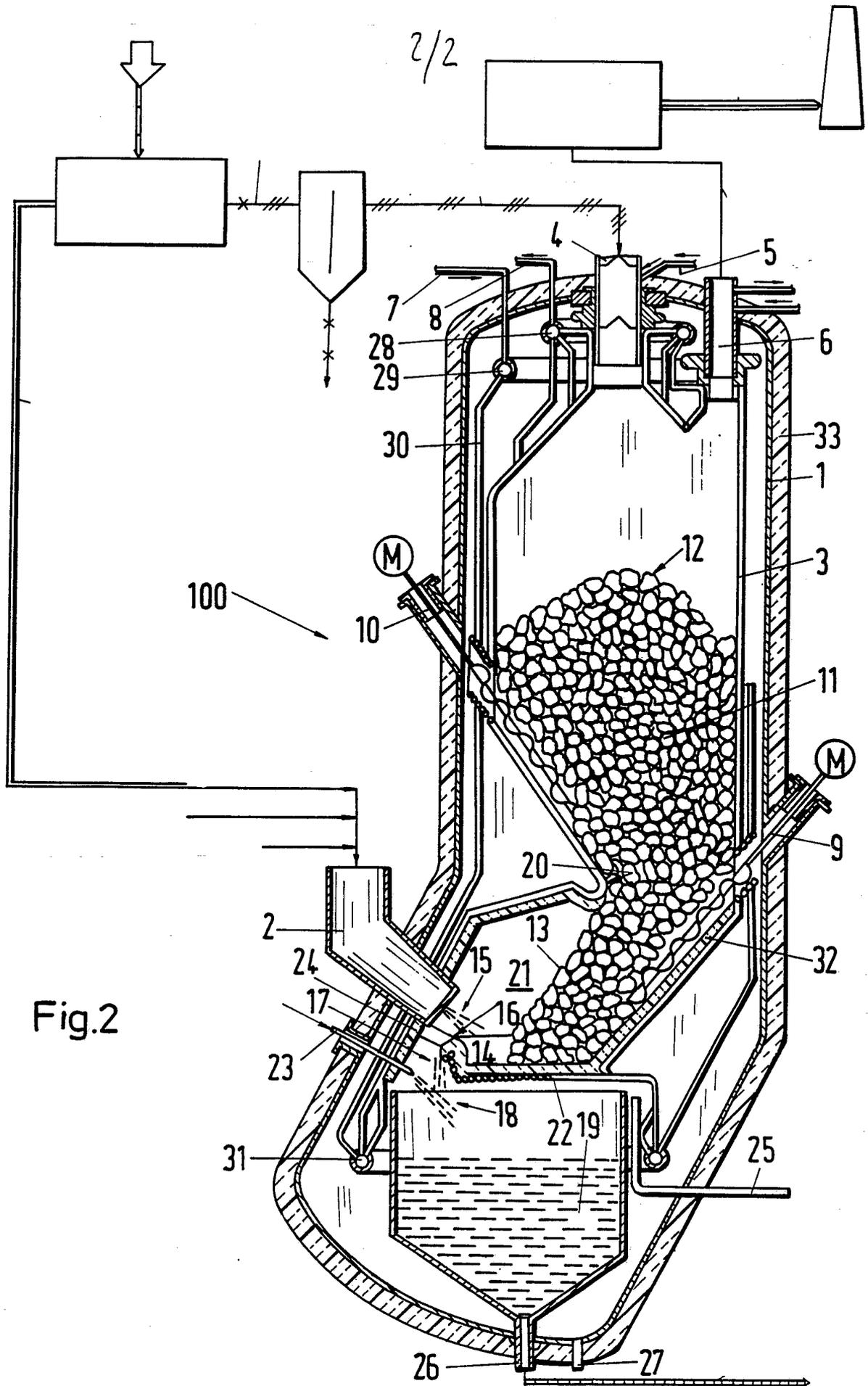
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hinter der Pyrolysebehandlungsstufe anfallende Festfraktion und die hinter der Kondensationsstufe anfallende Flüssigfraktion gemischt und, vorzugsweise mittels einer Pumpe oder Schneckenmaschine, dem Vergasungsreaktor gemeinsam zugeführt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hinter dem Vergasungsreaktor und ggf. das hinter der Kondensationsstufe anfallende Produktgas, ggf. nach Entfernung etwa vorhandener Schadstoffe (Schadgasbestandteile) als gasförmiger Brennstoff für den Betrieb eines, ggf. bereits vorhandenen, Kraftwerkes, insbesondere eines Blockheizkraftwerkes, verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzstoff anorganische Rest- oder Abfallstoffe beigemischt werden.

Fig.1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C10J3/66; C10J3/58

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)

Int.Cl.⁵ C10J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 497 637 (PURDY) 5 February 1985 see column 3, line 60 - column 7, line 22	1,2
A	see column 5, line 61 - line 68	3
X	GB,A,2 109 400 (FOSTER WHEELER POWER PRODUCTS) 2 June 1983 see page 1, line 29 - page 2, line 2	1-4
X	WO,A,8 100 112 (KIENER K.) 22 January 1981 see page 9, line 10 - page 12, line 32	1
X	EP,A,0 120 397 (DEILMANN C.) 3 October 1984 see page 4, line 25 - page 8, line 7	1,3,4
A	WO,A,9 002 162 (RÖSSLE G.) 8 March 1990 see page 12, paragraph 4 - page 14, paragraph 7	1,2,5

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1992 (20.10.92)

Date of mailing of the international search report

3 November 1992 (03.11.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201607
SA 63532**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 20/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4497637	05-02-85	None	
GB-A-2109400	02-06-83	None	
WO-A-8100112	22-01-81	DE-A- 2927240 AU-A- 6121480 EP-A- 0031351	08-01-81 03-02-81 08-07-81
EP-A-0120397	03-10-84	DE-A- 3310534 US-A- 4541345	04-10-84 17-09-85
WO-A-9002162	08-03-90	DE-A- 3828534 AU-A- 4053089 EP-A- 0441788	08-03-90 23-03-90 21-08-91

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

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

Int.Kl. 5 C10J3/66; C10J3/58

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C10J

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US,A,4 497 637 (PURDY) 5. Februar 1985 siehe Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 22	1,2
A	--- siehe Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 68	3
X	GB,A,2 109 400 (FOSTER WHEELER POWER PRODUCTS) 2. Juni 1983 siehe Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 2	1-4
X	WO,A,8 100 112 (KIENER K.) 22. Januar 1981 siehe Seite 9, Zeile 10 - Seite 12, Zeile 32	1
	---	-/--

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :

- "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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. OKTOBER 1992	03. 11. 92
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	WENDLING J.P.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 120 397 (DEILMANN C.) 3. Oktober 1984 siehe Seite 4, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 7 ---	1,3,4
A	WO,A,9 002 162 (RÖSSLE G.) 8. März 1990 siehe Seite 12, Absatz 4 - Seite 14, Absatz 7 -----	1,2,5

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201607
 SA 63532

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4497637	05-02-85	Keine	
GB-A-2109400	02-06-83	Keine	
WO-A-8100112	22-01-81	DE-A- 2927240	08-01-81
		AU-A- 6121480	03-02-81
		EP-A- 0031351	08-07-81
EP-A-0120397	03-10-84	DE-A- 3310534	04-10-84
		US-A- 4541345	17-09-85
WO-A-9002162	08-03-90	DE-A- 3828534	08-03-90
		AU-A- 4053089	23-03-90
		EP-A- 0441788	21-08-91

EPO FORM P0473