



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C10B 53/00, C02F 11/18, B01J 3/00, 8/00, C10M 175/00, B09B 3/00, C10G 31/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15605</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 1. April 1999 (01.04.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/06101 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. September 1998 (24.09.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 42 266.7      25. September 1997 (25.09.97)    DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> STEINMANN, Ludger [DE/DE]; Kranichstrasse 42, D-46282 Dorsten (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> SPALTHOFF, Adolf usw.; Haumannplatz 4, D-45130 Essen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> DEVICE AND METHOD FOR UPGRADING ENERGY- AND CHEMICAL RAW MATERIALS BY REACTING THEM WITH CHEAP RAW MATERIALS		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR AUFWERTUNG VON ENERGIE- UND CHEMIEROHSTOFFEN DURCH REAKTION MIT GERINGPREISIGEN ROHSTOFFEN		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention relates to a device and a method for upgrading energy- and chemical raw materials by reacting them with cheap raw materials. Up until now, crude oils, both natural and synthetic, have been separated by distillation and then upgraded. During distillation, constituents containing heteroatoms are first broken down into undesirable problem substances which are low in hydrogen, e.g., PAH, thiophenes, pyrroles, pyridines and dienes, and then eliminated using expensive upgrading hydrogen. According to the inventive method, the substances are first upgraded with water, without using hydrogen, and then separated. The pressurised water thermolysis uses the properties of the original substances repeatedly and in various ways so that the undesirable problem substances are never produced. The inventive method also improves the properties of the product and the waste water and makes energy-saving separation processes possible. The reactor carries out the autothermic/allothermic upgrading process and the product separation process at the same time.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Bisher werden rohe Erdöle, natürliche und synthetische, zunächst destillativ getrennt und danach aufgewertet. Zunächst werden beim Destillieren heteroatomhaltige Komponenten zu wasserstoffarmen störenden Problemstoffen, wie PAK, Thiophenen, Pyrrolen, Pyridinen und Dienen, abgebaut und danach mit teurem aufwertendem Wasserstoff entfernt. Hier werden die Stoffe zunächst mit Wasser wasserstofffrei aufgewertet und erst danach aufgetrennt. Indem die Druckwasserthermolysen mehrfach und vielseitig die Stoffeigenschaften der Einsatzstoffe nutzt, läßt sie die störenden Problemstoffe erst gar nicht entstehen, verbessert die Eigenschaften von Produkt und Abwasser und ermöglicht energiesparende Trennverfahren. Der Reaktor verwirklicht die autotherme/allotherme Aufwertung und gleichzeitig die Produkttrennung.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR AUFWERTUNG VON ENERGIE- UND CHEMIEROHSTOFFEN DURCH REAKTION MIT GERINGPREISIGEN ROHSTOFFEN

## 1. Kurzbeschreibung

## 1.1 Kernsatz

Die Erfindung betrifft erstens ein umweltfreundliches stoffgerechtes Verfahren für die Verwendung und Aufwertung von geringwertigen kohlenstoffhaltigen Roh-, Rest- und Abfallstoffen bei hoher Temperatur und hohem Druck in Gegenwart eines protonen- oder elektronenleitenden Stoffs, zweitens eine Vorrichtung zur Ausführung dieser.

10

## 1.2 Erläuterung des Kernsatzes

Die Umweltfreundlichkeit des Verfahrens zur Erzeugung von Energie- und Chemierohstoffen wird dadurch erreicht, daß der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emission verringert wird, indem bis zu 100 % regenerative Einsatzstoffe verwendet werden können.

15

Das Verfahren wird dadurch stoffgerecht, daß die vielfältigen besonderen Eigenschaften der eingesetzten und zwischenzeitlich erhaltenen Stoffe erkannt und soviel wie möglich nutzbringend angewendet werden. Die Einsatzstoffe werden sowohl als Energieträger, als auch als Energiequelle, als auch als Reagenz, als auch als Fällungsmittel, als auch als Trennhilfsmittel, (Flockungsmittel, Detergent, Demulgator, Koaleszenz-Förderer, Fixateur, Demister in einem flüssig/flüssig-System) als auch als Katalysator, als auch als Reaktionsmedium, als auch als Trockenmittel, als auch als Fördermedium, als auch als Schleppmittel, als auch als Wärmeträger, als auch als Wärmepuffer, als auch als Reduktionsmittel benutzt.

20  
25  
30

Das Verfahren ist durch den Umstand besonders stoffgerecht, daß es von der üblichen Verfahrensweise abgeht, die Stoffe

erst thermisch zu trennen und dann aufzuwerten, indem es die Stoffe erst aufwertet und dann trennt.

Das übliche Verfahren trennt rohe Erdöle und ihre natürlichen und synthetischen Vorläufer zunächst destillativ auf  
5 und wertet sie danach auf. Dabei werden also zunächst bei den thermischen Prozessen, wie Destillieren und thermischem und katalytischem Cracken, wasserstoffreiche heteroatomhaltige Komponenten zu wasserstoffarmen störenden Problemstoffen, wie PAK, Thiophenen, Pyrrolen, Pyridinen und Dienen ab-  
10 baut. So werden im großen und ganzen in den ersten thermischen Verfahrensschritten die anfangs nicht vorhandenen Problemstoffe durch einen Wasserstoffmangel erst geschaffen und dann mit teurem Wasserstoff mit Hilfe teurer Katalysatoren  
15 unter teuren energetischen Bedingungen in teuren großvolumigen Anlagen unter teuren Sicherheitsmaßnahmen mit Hilfe einer kostspielig großen Zahl von nachsorgenden Verfahren unter großem Energieverbrauch entfernt.

20 Das neue Verfahren ist besonders stoffgerecht, indem es das Problem des Wasserstoffmangels gar nicht erst entstehen läßt, indem es die Stoffe mit Wasser ohne zusätzliches Wasserstoffgas zuerst aufwertet und dann auftrennt, indem es die vielfältigen makroskopischen Eigenschaften der Einsatz-  
25 stoffe und der Zwischenprodukte mehrfach und vielseitig nutzt und so die Eigenschaften von Produkt und Abwasser verbessert und indem es die Stoffe erst dann trennt, wenn sich nach den Verarbeitungsschritten die Stoffe in ihren Eigenschaften so stark unterscheiden, daß sie sich auch mit sol-  
30 chen Trennverfahren trennen lassen, die sich durch einen geringen Energiebedarf auszeichnen.

Zudem ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens auch dadurch stoffgerecht, daß es die Stoffe nur soweit von gebundenem Sauerstoff reinigt und/oder das Wasser nur soviel entfernt, bis die Stoffe den Anforderungen einer Anwendung  
5 beispielsweise der eines Kraftstoffs genügen. Der Sauerstoffgehalt verbessert beispielsweise die Zündfähigkeit, die Schmierfähigkeit, die Oktanzahl und die Emissionswerte, wie NO<sub>x</sub>, CO und Ruß von Heiz- und Kraftstoffen, Wasser verbessert beispielsweise ebenfalls die Abgasemissionswerte.

10

Der geringe Wert der Einsatzstoffe hat seine Ursache in einer oder mehreren der folgenden als nachteilig empfundenen Eigenschaften: wasserhaltig, emulsionsförmig, kolloid, hydrophil, amphiphil, hochmolekular, polar, reich an Hetero-  
15 atomen, insbesondere Schwefel, Stickstoff und Metallen, zur Koksbildung neigend, asphaltenhaltig, geringer Heizwert, fester Aggregatzustand, geringe Reinheit, aufwendig zu dosieren, schlecht zu handhaben, giftig, kontaminiert von Viren und anderen mikrobiologisch aktiven Stoffen, seuchenhygienisch bedenklich, kontaminiert mit hochaktiven Stoffen wie  
20 Hormonen, Antibiotika usw., explosiv, unbeständig, wenig zur Sedimentation neigend, teuer zu entsorgen, farbinstabil, färbend, luftempfindlich, temperaturempfindlich, lichtempfindlich, aufwendig zu deponieren, bei der Verbrennung unerwünschte flüchtige Stoffe abgebend, radioaktiv, sperrig,  
25 schlecht zu transportieren, unangenehm im Geruch, wenig akzeptiert von den Nachbarn, selbstentzündlich, korrodierend.

Die erfindungsgemäße Aufwertung geschieht erstens durch chemische Umwandlungen und zweitens durch gleichzeitige und/  
30 oder vor- und/oder nachgeschaltete Trennverfahren.

Das Besondere der erfindungsgemäßen chemischen Umwandlungen ist, daß sie erstens die höherwertigen Produkte erzeugen

und/oder daß sie zweitens die Auftrennung der Stoffe erleichtern oder gar erst ermöglichen.

Das Besondere der erfindungsgemäßen Trennverfahren ist, daß sie im Zusammenspiel mit den chemischen Umwandlungen in einer solchen Reihenfolge angeordnet sind, daß sie die Gesamtheit der Veredlungsschritte vereinfachen, verkürzen und deswegen wirtschaftlicher machen. Im Falle des Raffinerie-Modell Deutschland verringert sich die Zahl der Hydrotreatingprozesse um vier Verfahrensschritte. Im Falle der Herstellung von Chemie- und Energierohstoffen und -komponenten aus Synthesegas ergibt sich eine Vereinfachung dadurch, daß die Vergasung des Einsatzstoffes, die Reinigung des Synthesegases, die aufwendige Wärmeabfuhr der Reaktionswärme der FT-Reaktion, die Kompression von Gasen und die Wärmerückgewinnung aus dem Reaktionsgemisch entfallen.

Zusätzlich haben die Trennverfahren folgende Besonderheit: Sie nutzen den Einsatzstoff mehrfach als Trennhilfsmittel. So wird beispielsweise einmal ein Teil des Einsatzstoffstromes als Adsorptionsmittel zur Anreicherung von Öl aus ölverschmutzten Wässern genutzt, ein anderer Teil als basisches Adsorptionsmittel zur Reinigung des Produktes von sauren Komponenten, ein weiterer Teil als Adsorptionsmittel zur Reinigung des Abwassers und auch der Abgase. Allen Anwendungen ist es gemeinsam, daß die Adsorptionsmittel kostengünstig zur Verfügung stehen, weil sie sowieso schon vorhanden sind und dazu noch als Abfall- oder Reststoff. Die Beladung und Entsorgung der Trennhilfsmittel kann in demselben Betrieb ablaufen. Das bedeutet keinen zusätzlichen Verwaltungsaufwand durch Sondermüllbegleitpapiere und keinen nennenswerten Aufwand für den Transport zur Entsorgung. Die Korngröße für die Anwendung als Filter ist so gestaltet, daß

die Stoffe ohne weitere Gestaltänderung in das weitere erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können. Die Entsorgung dieser Trennhilfsmittel ist besonders günstig, weil die beladenen Hilfsstoffe am Entstehungsort entsorgt werden können.

5 Dieser Vorteil, der dem logistischen Vorteil eines cleaning in place entspricht, ist deswegen besonders groß, weil sperrige Güter vor Ort sowohl anfallen, als auch entsorgt werden, als auch verwertet werden und dabei die hauptsächlichsten Kosten, die des Transports, verringert werden.

Insgesamt ist so die erforderliche Sperrigkeit und Formfestigkeit für die Adsorption kein wirtschaftlicher Nachteil für die Entsorgung.

15

Der Hilfsstoff wird so ausgesucht, daß er einen Heizwert hat. Das hat den Vorteil, daß der Hilfsstoff nach Beladung verbrannt werden kann. Hier ist der besondere Vorteil, daß der beladene Hilfsstoff noch wirtschaftlich besser verwertet wird, indem er zu einem flüssigen Heiz- oder Kraftstoff verarbeitet wird. Das geht umso einfacher, wenn die Filterstoffe so ausgewählt werden können, daß sie hochreaktiv sind und für eine chemische Umwandlung wenig Energie benötigen.

25 Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren von Abwasser wählt die Adsorptionsmittel nach anderen Gesichtspunkten aus als die Abwassertechnik. Während in der Abwassertechnik Adsorptionsmittel benutzt werden, die einen hohen Beschaffungspreis haben und aus diesem Grund unter beträchtlichem Material-, Investitions- und Betriebsaufwand regeneriert werden, werden hier die Adsorbate kostengünstig nicht nur entsorgt, sondern auch noch unter geringen Kosten zu einem gefragten Produkt verarbeitet.

30

Während die Adsorptionsmittel der Abwassertechnik wegen der Regenerierbarkeit aufwendig auf Abriebfestigkeit, auf Hitzebeständigkeit, auf Lösungsmittelbeständigkeit und damit auf  
5 Reaktionsträgheit gebracht werden müssen, brauchen die Trennhilfsmittel der Erfindung in erster Linie nicht auf eine größere Haltbarkeit gebracht zu werden. Mit Absicht werden sie möglichst reaktiv gehalten, damit sie so günstiger in einem Durchgang entsorgt und aufgewertet werden.

10

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist ein Reaktor, der die Einsatzstoffe als Aufschlammung allotherm und autotherm im Gegenstrom sachte aufheizt. Gleichzeitig trennt er den Produktstrom. Der Reaktor besticht in dem geringen Aufwand bezüglich Druck, da die Temperaturgradienten gering sind und  
15 da in einer besonderen Ausführungsform die Temperatur von innen nach außen fällt, und in dem geringen Aufwand für Armaturen, da die Arbeitstemperaturen für diese niedrig sind.

20

Die erfindungsgemäße Vorrichtung besticht durch eine optimale Wärmewirtschaft. Sie erzeugt nur dort und nur dann und nur soviel Wärme, wo und wann und wieviel für den Prozeß benötigt wird.

25

### 1.3 Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft

1. Herstellung von Chemie- und Energierohstoffen, auch von Wasser;
2. Entsorgung geringwertiger Stoffe, auch von Abwasser;
- 30 3. eine wesentlich vereinfachte Verknüpfung bekannter Verfahren;
4. eine Vorrichtung zur Versorgung mit gewünschten Produk-

ten durch gleichzeitiges Entsorgen von Problemstoffen;

5. ein Verfahrenskonzept für eine dezentrale Logistik mit hohem Selbstversorgungsgrad, wichtig bei technologischen Inseln, wie z.B.

5 5.1 Touristikzentren;

5.2 Pioniersiedlungen in unterentwickelten Gebieten mit fossilen Bodenschätzen;

5.3 Entsorgungsunternehmen in entwickelten Gebieten;

5.4 Segelschulschiffe oder Bohrinnseln oder Förderplattformen oder

10 5.5 umweltgerechten Betrieb von Stationen in entlegenen Gebieten;

5.6 Abfallstoffe und/oder Abwasser und/oder stromerzeugende Betriebe mit üppigem Verbrauch an Strom und/oder Wärme.

15

## 2. Stand der Technik

Eine unüberschaubare Zahl von Verfahren und noch mehr Versuche zur Aufwertung von Energie- und Chemierohstoffen aufzuwerten gibt es und beinahe ebensoviele Möglichkeiten der

20

So gibt es Verfahren zur Aufwertung heteroatomhaltiger und/oder polymerer und/oder fester und/oder flüssiger und/oder durch Kompression verflüssigter Stoffe durch thermische und/oder katalytische Verfahren, die unter Begriffen wie Pyrolyse, Hydrolyse, Hydrocracken, hydrofinishing, Elektrolyse Verflüssigung, Fischer-Tropsch-Synthese (FTS), FTS mit (CO + H<sub>2</sub>O), Methanol-to-Olefin-Prozeß, Methanol-to-Gasoline-Prozeß, Guerbet-Alkoholsynthese, Varga-Prozeß, Depolymerisieren, Verflüssigung, Entwachsen, wet carbonizing, hot water drying, autohydrogenation, ferrofining, und anderen zusammengefaßt werden und die sich aus folgenden Teiloperationen zusammensetzen.

30

Spalten, Polymerisieren, Depolymerisieren, Dehydrieren, Zy-  
klisieren, Alkylieren, Entalkylieren, selektives Hydrieren,  
vollständiges Absättigen, Aromatisieren, Entaromatisieren,  
Kondensieren, Hydrolysieren, Solvolysieren, Entasphaltieren,  
5 Entwässern, Wasserabspalten, Enthalogenisieren, Entaschen,  
reaktives Extrahieren, Isomerisieren, Entsticken, Entschwe-  
feln, Entmetallisieren, Lipophilisierung, CO-Insertion, Oli-  
fininsertion, CO-Eliminierung, Olefinabspaltung, Reduktion,  
Oxidation und Redox-Dismutation.

10

Die Aufwertung der Einsatzstoffe besteht letztlich in einer  
Minderung oder Beseitigung einer oder mehrerer der als nach-  
teilig empfundenen Eigenschaften, die, wie vorher beschrie-  
ben, den geringen Wert der Einsatzstoffe bedingen oder mit-  
15 verursachen.

Die Betriebsbedingungen sind so gestaltet, daß im allgemei-  
nen zuerst die wertvollen Stoffe abgetrennt werden und dann  
der Rest solange behandelt wird, bis nur noch verkaufsfähige  
20 und entsorgungsfähige Stoffe übrigbleiben.

### 3. Nachteile des Standes der Technik

Die Betriebsbedingungen sind so gestaltet, daß ein uner-  
wünscht hoher Anteil an Gasen, Koks und Koksstufen gebil-  
25 det wird. Die meisten Probleme machen die Koksstufen, die  
im flüssigen Produkt vorkommen. Sie mindern weitgehend den  
Wert der flüssigen Phase. Zu ihnen zählen die oligo- und po-  
lykondensierten Aromaten, die Diene und die Derivate von  
Pyrrol, Thiophen und Pyridin. Im Durchschnitt haben diese  
30 Stoffe eine Dichte in der Nähe von 1 g/cm<sup>3</sup>. Das hat zur Fol-  
ge, daß eine Abtrennung von einer wäßrigen Phase erschwert  
wird.

Die Stickstoffderivate erhöhen bei der Verbrennung den NO<sub>x</sub>-Gehalt der Abgase. Die Schwefelderivate finden sich im Abgas als SO<sub>2</sub> wieder. Allgemein haben diese Problemstoffe einen geringen Wasserstoffgehalt und tragen bei der Lagerung zur Gumbildung, bei der Erhitzung zur Verkokung, bei der katalytischen Spaltung zur Inaktivierung des Katalysators, bei der thermischen Spaltung zur Verminderung der Produktausbeute und bei der Verbrennung zur Rußbildung bei.

10 Diese Problemstoffe stören so sehr, daß sie durch die Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff oder mit (CO + H<sub>2</sub>O) hydriert werden. Die Verfahren mit Wasserstoff sind teuer, weil diese Gase eben wegen ihrer Gasförmigkeit einen großes Reaktorvolumen, wegen ihrer Giftigkeit oder wegen ihres inversen Joule Thomsen-Effektes einen hohen Sicherheitsstandard, wegen ihrer geringen Aktivität einen teuren Katalysator oder teure thermische Reaktionsbedingungen, wegen des  
15 notwendigen Phasenübertrittes der Reaktionsgase in die Flüssigphase und der damit gebremsten Reaktionsfähigkeit ein  
20 großes Reaktorvolumen erfordern.

Die Reaktivität der wasserstoffarmen Problemstoffe ist so gering, daß sie einen hochaktiven Katalysator erfordern, der durch Beimengungen des Wasserstoffs seine Aktivität verliert  
25 und daher Wasserstoff in hoher Reinheit erfordert.

Zudem sind die Kosten der Gaskompression so hoch, daß die Kompression und die Reinigung durch kompressionsintensive Verfahren nahezu den halben Preis von Wasserstoff ausmachen.  
30

Schließlich sind die Herstellungs- und Reinigungskosten von Wasserstoff und seinen Ersatzstoffen so hoch, daß manche Anwendung der Hydrierung schon aus wirtschaftlichen Gründen

nicht verwirklicht wurde.

Im Falle der kalten Aufwertungsverfahren, wie der anaeroben Vergärung und aeroben Verrottung, sind die Umsätze nicht  
5 groß. Kunststoffe werden in der Regel nicht abgebaut. Bei einer anaeroben Vergärung werden nicht einmal alle biogenen Stoffe abgebaut. Lignine werden nicht abgebaut. Der maximale praktische Umsatz beträgt dann ungefähr 50 % des organischen Kohlenstoffs. Darüber hinaus wird der vollständige Abbau der  
10 abbaubaren Stoffe nicht abgewartet, weil sonst ein unverhältnismäßig hohes Fermentervolumen erforderlich wäre. Es gibt Anlagen, die aus wirtschaftlichen Gründen auf 30 % des letzten Anteils an Abbaubarem verzichten.

15 Bei der aeroben Verrottung wird auch nicht alles zu Gas und Asche umgesetzt. Die Schwermetalle werden ungefähr je zur Hälfte in der flüssigen und in der festen Phase wiedergefunden.

20 Allen kalten Verfahren ist gemein, daß sie einerseits die organischen Stoffe so wenig abbauen, daß sie nicht deponiefähig sind und einer Müllverbrennungsanlage zugeführt werden müssen, daß sie andererseits im Falle von Siedlungsmüll und Klärschlamm für die Düngung von landwirtschaftlichen Flächen  
25 nicht geeignet sind, weil die Abwesenheit von Schwermetallen und anderen toxischen Stoffen nicht genügend sichergestellt ist.

Der Reaktor des Tiefschacht-Verfahrens verbrennt sämtliche  
30 organische Stoffe und erzeugt Wärmeenergie auf einem niedrigen Niveau, die außerhalb der Heizperiode schwer zu vermarkten ist.

Der Reaktor des Tiefschacht-Verfahrens hat in der heißen Zone Stellen, die bei einer Durchströmung von Schlamm anfällig für Ablagerungen sind.

5 Wegen der geringen Luftumwälzung besteht die Gefahr, daß große thermische Spannungen auftreten können. Vor allem sind die Rohre in tangentieller Richtung empfindlich und erfordern aufgrund dieses Verhaltens den Sicherheitszuschlag für Druckrohre.

10

#### 4. Aufgabe der Erfindung

Ein Verfahren soll entwickelt werden, das folgendes erfüllen soll:

##### 4.00.01

15 Die Aufwertung der Einsatzstoffe soll in noch stärkerem Maße mit einfachen Mitteln durchgeführt werden.

##### 4.00.02

Die Weiterverarbeitung mit kostenträchtigen Verarbeitungsschritten soll vermindert werden.

20 4.00.03

Die Verfahrensbedingungen sollen so gestaltet sein, daß unter Verwendung von nicht fossilen Stoffen die Pattsituation der Ziele der Umweltpolitik aufgehoben werden kann. (Die jetzige Pattsituation besteht darin, daß umweltfreundliche Kraft- und Brennstoffe gefördert werden, die mit den herkömmlichen Verfahren der Erdölverarbeitung nur mit einem zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Ausstoß herzustellen sind.) Es sollen daher solche Kraft- und Heizstoffe hergestellt werden, die sowohl bei der Verbrennung einen geringeren Ausstoß von unerwünschten Stoffen, wie z.B. SO<sub>2</sub>, Ruß oder kondensierte Aromaten haben als auch bei der Herstellung keinen höheren CO<sub>2</sub>-Ausstoß verursachen.

25  
30

## 4.00.04

Die Stoffe sollen so bearbeitet werden, daß keine Überreifung eintritt.

## 4.00.05

- 5 Die Stoffe sollen so behandelt werden, daß auch schon mit geringem Aufwand die Produkte zu verkaufsfähigen Komponenten verarbeitet werden können.

## 4.00.06

- 10 Die Akzeptanz der Anrainer soll verbessert werden. (Auch Toxinen in der Abluft, Explosionsgefahr)

## 4.00.07

Die Wirtschaftlichkeit der Verfahren soll erhöht werden durch die Abstimmung der Verfahren mit den vor- und nachgeschalteten Verfahren.

- 15 4.00.08

Das Gefährdungspotential soll minimiert werden. (Auch Toxine in der Abluft, Explosionsgefahr)

## 4.00.09

- 20 Ein Verfahren ist gesucht, das einen hohen Grad an Selbstversorgung hat und sich für technische Inseln eignet.

## 4.00.09.01

Pionierhafte Industriereviere, Braunkohlenrevier in der südwestlichen chinesischen Provinz Yünnan, Olivenölfabrik auf Kreta.

- 25 4.00.09.02

- Einrichtungen mit hohem Müllaufwand bezüglich Menge, Sortierung, Lagerung, Speicherung, Transport. Kreuzfahrtschiffe, Fregatten, Schiffsfabriken, künstlichen Stadtteilen, Wohnsiedlungen, Wohnschiffen, Urlaubsinseln, Touristikzentren, 30 Gewerbegebiete.

## 4.00.10

Der Ausstoß von toxischen und anderen unerwünschten gasförmigen oder luftgetragenen Stoffen soll verringert werden.

## 4.00.11

Der Ausstoß von toxischen wassergetragenen Stoffen in die Lebensmittelkette soll verringert werden.

## 4.00.12

- 5 Die aschehaltigen Bestandteile sollen soweit gereift sein, daß sie ohne eine Zwischenlagerung deponiert werden können.

## 4.00.13

Die aschehaltigen Bestandteile sollen soweit gewaschen sein, daß sie ohne die Gefahr der Elution deponiert werden können.

10

## 5. Lösung der Aufgabe

## 5.1 Zusammenstellung der Bausteine für die Lösung

Auf die Verfahren der Petrolchemie, der Erdölverarbeitung und der Reststoffverwertung wendet die Erfindung folgendes

15 an:

1. die Hückel Molekül Orbital Theorie;
2. die Aromatizität des Übergangszustandes von Reaktionen (NW50505);
3. den push-pull-Mechanismus von Säuren und Basen bei Redox-Vorgängen;
- 20 4. die hohe Reaktivität von Wasser, die sich darin äußert, daß es eine Wasserstoffbrückenbindung 10<sup>12</sup>-mal pro Sekunde knüpft und löst;
5. das Prinzip der geringsten Bewegung nach Eucken und  
25 Wicke;
6. die Elektrochemie der organischen Stoffe;
7. den Vorzeichenwechsel der Wärmetönung der Zersetzung von Biomasse bei 280 Grad C;
8. die Besonderheiten des Abbaus von Biomasse in Wasser  
30 bei Temperaturen > 280 Grad C;
9. die Besonderheiten der Verdampfung von Ölen bei der Verbrennung;
10. die molare freie Bildungsenthalpie von Molekülen pro C-

- 14 -

Atom;

11. die molare freie Bildungsenthalpie von CO<sub>2</sub> (NW59038);
12. den Mechanismus des Ladungstransports nach Christian Grotthus (1806);
- 5 13. die unterschiedliche Löslichkeit von Produkt und Nebenprodukt in polaren und unpolaren Lösemitteln;
14. die Habersche Spaltregel, nach der mit zunehmendem Reaktionsdruck die Bruchstelle zur Mitte des Moleküls wandert;
- 10 15. die Erfahrung, daß mit zunehmender Temperatur die Reaktionsprodukte mehr dem aus den freien Bildungsenthalpien errechneten chemischen Gleichgewicht entsprechen;
16. die Definition der Chemie, nach der sich die Chemie mit den Ursachen und Wirkungen von Elektronenabgabe,  
15 -aufnahme und -verteilung zwischen Atomen und Molekülen befaßt;
17. die Operationalisierung von Pkt 15 und 16 durch Sicherstellen einer elektrischen Leitfähigkeit mit der  
20 gleichzeitigen Anwesenheit von protischem Lösemittel und Salzen;
18. die große Neigung von polaren Stoffen aufgrund ihrer starken zwischenmolekularen Kräfte zur Adsorption;
19. das Wissen, daß der adsorbierte Zustand eines Stoffes die Vorstufe für den Übergangszustand einer Reaktion  
25 ist;
20. den Circe-Effekt, der die reaktiven funktionellen Gruppen in eine für eine Reaktion geeignete Position dirigiert;
21. die besonderen makroskopischen Eigenschaften der  
30 Stoffe, die sich günstig auf folgende Verfahrensschritte auswirken;
- 21.1 die Adsorptionsfähigkeit wird auf die Anreicherung der Einsatzstoffe und auf die Reinigung der Produkte, Zwi-

schen- und Nebenprodukte, auch der Abwässer, angewendet;

- 21.2 die elektrische Leitfähigkeit der sonst als Ballast empfundenen metallischen und elektrolytischen Beimengungen wird wegen der katalytischen Wirkung wertgeschätzt;
- 21.3 die Anwesenheit von Wasser dient der Sicherstellung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte wegen katalytischen Wirkung, sie verhindert das Einschlagen der elektrischen Leitfähigkeit der katalytischen Wirkung von hydratisierten Elektrolyten;
- 21.4 das Reduktionspotential des Abwassers, meßbar als der Sauerstoffbedarf des Abwassers, dient als alternatives Hydrierreagenz zum gasförmigen Wasserstoff;
- 21.5 die Neigung der Moleküle zur Disproportionierung bezüglich Heizwert wird angewandt auf die Veredelung und die bessere Verwendung der Produkte;
- 21.6 die Neigung der Moleküle zur Disproportionierung bezüglich Dichte wirkt sich günstig auf Trennbarkeit der Produkte aus;
- 21.7 die Neigung der Atome zur Disproportionierung bezüglich Oxidationszahl wird für die Reduktion genutzt;
- 21.8 der Unterschied in den Dichten der hydrophilen und lipophilen Phasen wird sichergestellt und erhöht, wenn in der leichtgewichtigen Phase, die in bisherigen Verfahren Aromaten und Aliphaten enthält, der Anteil an Aliphaten zunimmt;
- 21.9 der Unterschied in den Dichten zwischen lipophilen und hydrophilen Stoffen wird bei höherer Temperatur erhöht und bei erhöhtem Druck beibehalten;
22. die Reaktionsbedingungen, die eine thermische Überreifung der Produkte ausschließen und daher das Rückführen von unreifen Nebenprodukten erst ermöglichen;

23. die Verallgemeinerung des Einflusses von Prozeßvariablen der Fischer-Tropsch-Synthese und ihrer Varianten auf die Produktzusammensetzung bei der hydrothermalen Behandlung von heteroatomhaltigen Stoffen;
- 5 24. die Erkenntnis von Terhune, daß die Decartessche Methode wohl für Analyse eines Problems gut ist, daß sie aber dann an Grenzen stößt, wenn die Aufgabe in der Optimierung eines verwickelten und vernetzten Verfahrens besteht und mit der Optimierung aller Einzelverfahren die Optimierung des gesamten Systems verfehlt;
- 10 25. die Erkenntnis, daß die Entwicklung eines Verfahrenssystems sich sehr stark auf das bestehende Verfahrenssystem aufbaut, so daß Neuentwicklungen nur Vor- oder Nachbehandlungen des bestehenden Verfahrenssystems sind. Wollte man eine große Zahl von Verbesserungen in der chemischen Verfahrenstechnik in diesem Sinne plastisch mit den Mitteln der Ingenieurleistungen im Hochbau darstellen, so müßte man Hilfskonstruktionen für Stützpfeiler eines Korsetts für geflickte Krücken
- 15 sind. Wollte man eine große Zahl von Verbesserungen in der chemischen Verfahrenstechnik in diesem Sinne plastisch mit den Mitteln der Ingenieurleistungen im Hochbau darstellen, so müßte man Hilfskonstruktionen für Stützpfeiler eines Korsetts für geflickte Krücken bemühen;
- 20 26. die Erkenntnis, daß in der Natur viele Verfahrensmittel nur deswegen den natürlichen Ausleseprozeß überlebt haben, weil sie einfach sind. Ein einfacher Rohrreaktor ist der Verdauungsapparat;
- 25 27. die Erkenntnis, daß manche bislang unbeachtete Eigenschaft der Stoffe auf einfache Weise für ein Verfahren von großem Nutzen eingesetzt werden kann;

und führt zu dem Ergebnis:

- 30 Das System von Verfahrensschritten läßt sich vereinfachen. Dabei lassen sich auch mehrere Verfahrensschritte zu einem Eintopfverfahren zusammenfassen oder in einen anderen Verfahrensschritt miteinbeziehen. Die Reaktionen können bei ei-

ner niedrigeren Temperatur gefahren werden. Durch Einbeziehung möglichst vieler Verfahrensschritte in die Gesamtbe-  
trachtung, auch der der Raffineriegasbildung, bei der De-  
stillation, der Wasserstoffherstellung, -reinigung und -  
5 kompression, wird der gesamte thermische Wirkungsgrad der  
Rohstoffveredlung größer, werden die Verarbeitungskosten  
niedriger. Vorrichtungen, in denen dieses simuliert, gemes-  
sen, optimiert und durchgeführt werden kann, werden vorge-  
stellt.

10

#### 5.2 Operationalisierung der Lösung der Aufgabe

Die Aufgabe, die Einsatzstoffe noch einfacher und/oder ko-  
stengünstiger und/oder umweltfreundlicher aufzuwerten, wird  
auf sechzehnerlei Weise gelöst.

- 15 1. Vergrößerung des Bilanz- und Optimierungsrahmens, auch  
unter Einbeziehung der Wasserstoffwirtschaft vom Bohr-  
loch bis zur letzten Aufwertungsstufe;
2. Verwendung von kostengünstigen Einsatzstoffen;
3. Sachgerechter Einsatz der Stoffe durch sachgerechte  
20 Auswahl der Einsatzstoffe und durch sachgerechte Be-  
handlung der Einsatzstoffe;
4. Änderung der Auswahl, Verkleinerung der Zahl und Ände-  
rung der Reihenfolge der Verfahrensschritte;
5. Anwendung energiesparender Trennverfahren;
- 25 6. Einsatz einfacherer Anlagen. Diese Einfachheit kann die  
Anlage so groß dimensionieren, daß alle feuchten Ein-  
satzstoffe in absehbarer Zeit verarbeitet und Löcher in  
diesem Versorgungsstrom durch trockenere d.i. lager-  
fähigere Stoffe gefüllt werden.
- 30 7. Herstellen von schwefelfreien Stoffen, die zunächst  
noch acide funktionelle Gruppen enthalten können, die  
dann auf einfachem Wege mit wohlfeilen Derivati-  
sierungsreagenzien abgesättigt oder durch kostengünsti-

- ge Trennverfahren entfernt oder rückgeführt werden.
8. Die thermische Überreifung wird durch den höheren Druck vermieden.
  9. Durch die Vermeidung der thermischen Überreifung wird es sinnvoll, unreife Stoffe für die weitere Reifung in den Prozeß zurückzuführen.
  10. Die Flexibilität der Anlage ist groß, damit die Einsatzstoffe variiert werden können.
  11. Die Änderung der Wärmetönung (der Übergang von endothermer Reaktionswärme zu exothermer) läßt dort soviel Wärme entstehen, wo wieviel gebraucht wird.
  12. Die Anlage benötigt nicht zwingend die Nähe eines Wasserstofferzeugers.
  13. Die Abwässer werden mit einem Trennhilfsmittel kontaktiert, und die bisherigen Schadstoffe werden in harmlosere umgewandelt und im Falle der hochwirksamen Sonderstoffe als Kraftstoff verbrannt.
  14. Die Abwässer werden soweit erhitzt und/oder gereinigt, daß die hochwirksamen Stoffe soweit zersetzt werden, daß sie ihre funktionellen Gruppen und/oder ihre Struktur und damit ihre hohe Wirksamkeit verlieren.
  15. Wegen der einfach zu beschreibenden Pfropfenströmung im Reaktor, die einen großen Faktor im upscaling und downscaling erlaubt, kann schon eine kleine Apparatur, wie in den Beispielen beschrieben, das reale Verhalten im voraus gut beschreiben. Ihr Meßwert, der verfügbare (Kohlenstoff + Wasserstoff) gibt den Wert einer protischen Stoffmischung besser wieder als der Rückstand nach Conradson, Fischer oder Ramsbotton.
  16. Die Aufarbeitung wird nur soweit getrieben, wie es nur eben erforderlich ist. Der Fall wird mit eingeplant, daß die Entfernung der Sauerstoffkomponenten und die Trocknung nicht quantitativ durchgeführt werden, weil

sowohl sauerstoffhaltige Komponenten als emulgiertes Wasser Vorteile bei der Verbrennung in Heiz- und Triebwerken bringen, insbesondere bei den Abgasemissionen Ruß, Nox, Partikel, Kohlenwasserstoffe und bei  
5 der temperaturbedingten Belastung der Anlage.

## 6. Vorteile der Erfindung

### 6.00.01

Vergrößerung des Gewinns bei gleichem bis geringerem Aufwand.  
10

### 6.00.02

Durch die Verwendung von kostengünstigen Einsatzstoffen werden auch solche Verfahren interessant, die bislang wegen zu geringer Wirtschaftlichkeit nicht realisiert wurden.

### 15 6.00.031

Bei der Verwendung von Stoffen mit negativen Preisen entstehen Werkstoffe, deren Herstellungsverfahren die Anrainerschaft vor allzu großen Emissionen und die Umwelt vor einem fossilen CO<sub>2</sub>-Zuwachs schont.

### 20 6.00.032

Die vorteilhaften makroskopischen Eigenschaften der thermisch unreifen Stoffe werden wahrgenommen und mit Nutzen angewendet.

### 6.00.04

25 Die Investitions- und Betriebskosten der Anlage in der Erdölraffinerie und die Kosten der Vorbereitung von Müll für einen Einsatz in einer Erdölraffinerie (die aus Einsammeln, aus Reinigen, aus Sortieren und aus Depolymerisieren besteht) sowie die Kosten der Logistik und des Vertriebs der  
30 Produkte und die Kosten der nachverarbeitenden Verfahren werden verringert.

### 6.00.05

Der thermische Wirkungsgrad der Herstellung von flüssigen

Energiestoffen wird größer, weil die zukünftigen und jetzt schon bekannten Anforderungen an die Heiz- und Kraftstoffe, die sich durch einen hohen Wasserstoff- und einen niedrigen Heteroatomanteil auszeichnen, durch eine integrale Wasserstoffwirtschaft - vom ersten Verfahrensschritt am Bohrloch bis zum finishing in der Raffinerie - berücksichtigt werden. Die Verfahrensschritte werden so ausgeführt, daß so wenig wie möglich teure und unnütze Nachbesserungen vermieden werden.

10 6.00.06

Ohne eine Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff können verkaufsfähige Dieselkraftstoff-Komponenten schon durch Reinigungsschritte (vgl. 6.03.07) oder durch Derivatisieren hergestellt werden. Als Derivatisierungsagenzien kommen beispielsweise Dimethylether oder Dimethylcarbonat oder Alkane oder Isoalkane oder Alkohole oder Isobutan in Frage, also auch solche Stoffe, die schon als Kraftstoffhauptkomponenten genutzt oder potentiell genutzt werden.

Diese Unabhängigkeit der Anlage von einem Wasserstofflieferanten erzeugt einen hohen Grad der Selbstversorgung und macht sie geeignet für technische Inseln. Dazu zählen beispielsweise die Pionieranlagen in Industrie-Neuansiedlungen in Yünnan, die Ver- und Entsorgungszentren in touristischen Ballungsgebieten, in Oasen oder in entlegenen Forschungsstationen.

25 6.00.07

Es sammeln sich keine inerten Ballaststoffe an. Der Durchsatz bleibt hoch. Es entstehen keine überreifen Produkte, die sich bei einer Rückführung im Kreislauf als Ballast ansammeln könnten.

30 6.00.08

Die hohe Flexibilität sichert eine stetige Auslastung der Anlage. Das Verhältnis von Fix- zu Betriebskosten bleibt mi-

nimiert.

#### 6.00.09

Der Reaktor hat das Strömungsprofil eines Pfropfens. Er ist daher leicht zu steuern und leicht zu simulieren und leicht  
5 im Maßstab zu ändern.

#### 6.00.10

Die Reaktionen werden so kombiniert, daß in Summe statt endothermer exotherme Reaktionen ablaufen, daß die Summe der Reaktionen soviel Wärme entwickelt, daß die üblichen Wärme-  
10 verluste ungefähr gerade ausgeglichen werden. Der Prozeß entwickelt soviel Wärme, daß er nur geringfügig allotherm aufgeheizt wird oder geringfügig gekühlt werden muß. (vgl. 6.00.21)

#### 6.00.11

15 Daraus ergeben sich geringe Temperaturgradienten, die das Material schonen, Sicherheitsprobleme verringern und daher geringere Sicherheitsspielräume beanspruchen.

#### 6.00.12

Das Verfahren hat den Sicherheitsvorteil, daß kein H<sub>2</sub> und  
20 auch kein CO vorhanden ist.

#### 6.00.13

Es werden auch lipophile Stoffe geringer Dichte zugesetzt. Darüber hinaus sind im Vergleich mit anderen Verfahren die Reaktionsbedingungen so, daß mehr die Bildung von Aliphaten  
25 und weniger die von Aromaten gefördert wird. Insgesamt wird so die Anwesenheit lipophiler Stoffe geringer Dichte sichergestellt und damit letztlich die Anwesenheit einer Stoffklasse, die eine leichte Abtrennung lipophiler Stoffe von Wasser und wasserähnlichen, wasserhaltigen und wasser-  
30 ziehenden Stoffen ermöglicht. Die Stoffe werden erst dann getrennt, wenn sie sich aufgrund ihrer stärker unterschiedlichen Eigenschaften trennen lassen.

#### 6.00.14

nimiert.

#### 6.00.09

Der Reaktor hat das Strömungsprofil eines Pfropfens. Er ist daher leicht zu steuern und leicht zu simulieren und leicht  
5 im Maßstab zu ändern.

#### 6.00.10

Die Reaktionen werden so kombiniert, daß in Summe statt endothermer exotherme Reaktionen ablaufen, daß die Summe der Reaktionen soviel Wärme entwickelt, daß die üblichen Wärme-  
10 verluste ungefähr gerade ausgeglichen werden. Der Prozeß entwickelt soviel Wärme, daß er nur geringfügig allotherm aufgeheizt wird oder geringfügig gekühlt werden muß. (vgl. 6.00.21)

#### 6.00.11

15 Daraus ergeben sich geringe Temperaturgradienten, die das Material schonen, Sicherheitsprobleme verringern und daher geringere Sicherheitsspielräume beanspruchen.

#### 6.00.12

Das Verfahren hat den Sicherheitsvorteil, daß kein H<sub>2</sub> und  
20 auch kein CO vorhanden ist.

#### 6.00.13

Es werden auch lipophile Stoffe geringer Dichte zugesetzt. Darüber hinaus sind im Vergleich mit anderen Verfahren die Reaktionsbedingungen so, daß mehr die Bildung von Aliphaten  
25 und weniger die von Aromaten gefördert wird. Insgesamt wird so die Anwesenheit lipophiler Stoffe geringer Dichte sichergestellt und damit letztlich die Anwesenheit einer Stoffklasse, die eine leichte Abtrennung lipophiler Stoffe von Wasser und wasserähnlichen, wasserhaltigen und wasser-  
30 ziehenden Stoffen ermöglicht. Die Stoffe werden erst dann getrennt, wenn sie sich aufgrund ihrer stärker unterschiedlichen Eigenschaften trennen lassen.

#### 6.00.14

geringfügigem Maße abgebaut und in die Vorfluter oder auf landwirtschaftliche aufgetragen werden und so in die Nahrungskette gelangen und so am falschen Ort wirken und die Wirkung von Gift zeigen können, werden ersten in harmlosere  
5 Stoffe verwandelt und zudem zweitens in Heizungsanlagen oder Kraftherzeugungsanlagen verbrannt.

6.00.19 (vgl. 6.02.06)

Die Asche fällt in gewaschenem und in thermisch gereiftem Zustand an, so daß sie sich fürs Deponieren eignet.

10 6.00.20

Die Asche erlebt solche Temperaturen, bei denen sie nicht erweicht oder gar schmilzt und somit kein fouling durch Kleben an Anlagenteilen verursacht.

6.00.21

15 Der Wärmebedarf ist auf einem so geringen Temperaturniveau, daß mit den Abgasen eines Kraftherzeugers der Wärmeenergiebedarf gedeckt werden kann. Zudem sind durch die konvektive Wärmezufuhr die Temperaturen im Reaktor gleichmäßiger als in der Strahlungszone eines Visbreakerofens. Durch die Zugabe  
20 von Zweitluft kann die Anlage mit einfachen Mitteln auch bei niedrigen Temperaturen geregelt werden. Das erleichtert ein sanftes gleichmäßiges Ändern der Temperatur beim An- und Abfahren der Anlage. Das mindert die thermischen Spannungen und verringert die Spannungsrißkorrosion in dem Hoch-  
25 druck/Hochtemperatur-Teil der Anlage.

6.00.22

Der Reaktor ist so gestaltet, daß das Aufheizen, die Umsetzung und das Abkühlen in ein und demselben Reaktor ablaufen kann. Zudem kann bei der Aufheizung die Hydrolyse ablaufen,  
30 bei der die Heteroatome als Hydride abgespalten werden und andere Stoffgruppen polymerisieren. Beim Temperaturmaximum können C-C-Bindungen gespalten werden und dabei zu Paraffinen und Olefinen weiterreagieren. Ebenfalls beim Tempera-

turmaximum werden CO<sub>2</sub>-Gruppen abgespalten. Bei den wieder absinkenden Temperaturen werden die Stoffe stabil und möglicherweise noch vorher oligomerisiert.

- 5 Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

10

Es zeigen:

- Figur 1 eine prinzipielle Darstellung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der  
15 erfindungsgemäßen Vorrichtung;  
Figur 2 eine Prinzipdarstellung eines Reaktors der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung;  
Figur 3 eine prinzipielle Darstellung eines Verfahrensschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens;  
20 Figur 4 eine prinzipielle Darstellung eines Anwendungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Erdölraffinerie; und  
Figur 5 eine prinzipielle Darstellung einer Versuchsanlage gemäß Beispiel 5. Dazu gehört die gesamte Referenzzeichenliste.  
25

## 7. Beispiele

- Die Durchführbarkeit und die Lehre der Ansprüche sollen an den Reaktionsbedingungen von Beispiel 1 bis 7 erläutert werden. Darüber hinaus soll die Wirtschaftlichkeit der Erfindung an den darauf folgenden Beispielen 8 bis 12 dargestellt werden.  
30

Dabei wird auch eine Apparatur benutzt, die die erfindungsgemäße Aufwertung sowohl reaktionskinetisch im stetigen Durchgang beschreiben als auch im satzweisen Betrieb bilanzieren kann. Für eine besonders genaue Simulierung des kontinuierlichen Betriebs ist das Temperaturgleichgewicht in Analogie zur Flüssigkeitschromatographie bei einem solchen Durchfluß von Wasser herzustellen, wie es dem Fluß der Probe entspricht.

10

## Beispiel 1

Umwandlung von amphiphilen Stoffen in lipophile und hydrophile Stoffe

## Autoklavenversuch

15 Um die Kosten der Experimente gering zu halten, werden die Beispiele so geplant, daß der Aufwand für die Analytik minimal ist.

Bekanntlich nimmt Wein bei Überreife die Duftnote von Kerosin an. Dieser Reifeprozess wird in beschleunigtem Maß an den Weinen beobachtet, die auf kalkigen Böden wachsen und/oder die Eiweiß enthalten.

20

Gerät: Edelstahlrohr, 25 cm lang, 12 mm Durchmesser  
verschlossen mit 2 Gyrolock-  
Blindstopfen

25

Trockenschrank mit Zeitschaltuhr

Probe: 25 ml eines heurigen Sylvaners (1993) (dans 1<sup>re</sup> année) aus Ihringen im Kaiserstuhl

## Reaktions-

30

bedingungen: Erhitzen im Trockenschrank über Nacht für 3  
Stunden auf 250 Grad C und anschließendes  
Abkühlen

Ergebnis: Die frische Note des Weines wurde umgewandelt  
in eine schwere, die dem Kerosin sehr ähnlich

war.

Die vor dem Versuch in dem Wein vorhandenen Fixateure (= die Stoffe, die selbst kein Aroma haben, dieses aber auf der Zunge festhalten und einen breiten Abgang des Weines ermöglichen) wie Eiweiß und/oder glykosidisch gebundene lipophile Stoffe, wurden durch die erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen umgewandelt in solche Stoffe, die ein Aroma haben. Dafür kommen wegen des Dampfdrucks und wegen der olfaktometrischen Wahrnehmbarkeit (nach Ohloff, G in dem Buch

"Riechstoffe und Geruchssinne", Springer Verlag 1990, Seite 1) nur hydrophobe Stoffe mit kleinem Molekulargewicht in Betracht.

Lehre: Die erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen wandeln hydrophile Stoffe in hydrophobe (= lipophile) um und/oder spalten amphiphile Stoffe - wie Eiweiß oder glykosidisch gebundene lipophile Stoffe - in lipophile und hydrophile.

## Beispiel 2

Hydrierung von ungesättigten Stoffen ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts

Härten von Pflanzenöl zu Pflanzenfett und Pflanzenfettsäuren

Gerät: Dickwandiges Reagenzglas mit aufgesetztem 30 cm langem Hals und mit Schraubverschluß N10 der Firma Schott  
Aluminiumblock aus einem Minilabor der Firma Zinser Analytik  
Teflonbeschichteter Rührmagnet  
Magnetrührer mit Heizung der Firma Heidolph  
Probe: 25 ml Distelöl der Firma Thomy

- 27 -

20 ml Wasser

2 g Papier aus einem Bürolocher

1 Spatelspitze MgO

1 Spatelspitze CaO

5 Reaktions-

bedingungen: Die Probe wurde im Glas auf 100 Grad C aufgeheizt und entlüftet. Das Reaktionsgemisch wurde im Aluminiumblock weiter erhitzt. Die Heizung des Magnetrührers wurde auf 280 Grad C eingestellt.

10

Ergebnis: Das 2 h und das 100 h erhitzte Produkt sind gleich in der Konsistenz. Sie schmelzen bei ca. 80 Grad C.

Lehre: Mit Altpapier können unter erfindungsgemäßen Bedingungen Hydrierungen wie die Fettsäurehärtung durchgeführt werden.

15

## Beispiel 3

Hydrierung von ungesättigten Stoffen ohne Änderung des Kohlenstoffgerüsts Selektivhydrierung von Pyrolysebenzin

20

Gerät: Apparatur von Beispiel 5 mit folgenden Änderungen:

Volumen der Probeschleife 2 Liter

Länge von Vorwärmer, Reaktor und Soaker

25

und Kühler:

36 m Rohr, temperiert auf 500 Grad C

42 m Rohr, temperiert auf 350 Grad C

30 m Rohr, wärmeisoliert, ohne Heizung

12 m Rohr, luftgekühlt

30

6 m Rohr, wassergekühlt

Probe: 300 ml unbehandeltes Pyrolysebenzin aus einem Steamcracker

20 g Altpapier aus einem Bürolocher

10 g MgO  
 10 g CaO  
 mit Wasser auf 1,5 l aufgefüllt.

Reaktions-

5 bedingungen: Die Probe wurde innerhalb von 1 h durch den Reaktor gepumpt.

Der Druck wurde über 200 bar gehalten

Ergebnis: Das Produkt wurde aufgefangen.

10 Das Produkt wurde zu 1/3 mit Wasserdampf destilliert.

Dabei stieg die Destillationstemperatur von 65 Grad C auf 100 Grad C.

15 Ohne Berücksichtigung, daß die niedrig siedenden Stoffe sich um den Faktor 3 angereichert haben, hat sich die Zusammensetzung des Einsatzstoffes entsprechend der Zahlenwerte auf der folgenden Seite geändert:

20 Lehre: Mit Kohlehydraten aus Stärke lassen sich unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen durch Selektivhydrierung die Gumbildner aus dem Pyrolysebenzin entfernen.

Ein Rohrreaktor, wie er im Röhrenerhitzer oder Visbreaker vorkommt, reicht als Anlage für die kontinuierliche Aufwertung.

25

	Einsatzstoff	Erstes Drittel des
	QE 13001 118240-S	Destillats vom Ein-
	vor	satzstoff
30	erfindungsgemäßer	QE 13001 118240-S
		nach erfindungsgemä-

ßer

Behandlung

Behandlung

- 29 -

	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
	Summe n-Paraffine	4,95	5,22
	Summe iso-Paraffine	3,84	3,88
	Summe Olefine	3,70	3,37
5	Summe Diolefine	5,79	0,12
	Summe Alkine	0,10	
	Summe Naphthene gesät.	4,29	5,64
	Summe Naphthene ungesät.	4,98	3,10
10	Summe Aromaten	65,50	75,80
	Summe Unbekannt unben.	4,19	
	n-Paraffin C5	2,10	1,70
15	n-'Paraffin C6	1,30	1,70
	iso-Paraffine C5	1,50	1,20
	iso-Paraffine C6	1,21	1,47
	Olefine C5	2,54	2,50
	Olefine C6	0,34	0,44
20	Diolefine C5	4,76	0,12
	Diolefine C6	0,63	0*
	Naphthene gesät. C5	0,61	0,63
	Naphthene gesät. C6	1,69	2,45
	Cyclopentadien	2,40	0,25
25	Methylcyclopentadien	1,08	0,21
	Aromaten C6	30,00	38,70
	Aromaten C7	14,20	21,10

\*Nachweisgrenze 0,05 Gew.-%

## 30 Beispiel 4

Umwandlung von Kunststoff und Biomasse in eine lipophile Flüssigkeit

Verflüssigung von unsortiertem Müll aus der gelben Tonne

- Gerät:           Apparatur von Beispiel 5 mit folgenden Änderungen
- 5                   Volumen der Probeschleife 1,9 l  
Länge von Vorwärmer, Reaktor und Soaker und  
Kühler:  
24 m Rohr, temperiert auf 250 Grad C  
36 m Rohr, temperiert auf 500 Grad C  
42 m Rohr, temperiert auf 350 Grad C  
10                  60 m Rohr, temperiert auf 250 Grad C  
30 m Rohr, wärmeisoliert, ohne Heizung  
60 m Rohr, luftgekühlt
- Probe:           pastöser Ton aus einer Platte zur Herstellung  
15                  von Gartenteichen der Firma Menting, Schermbeck  
Geigenharz (= Pulver, bestehend aus 80 % Kolo-  
phonium + 20 % Talkum) Firma Caesar & Loretz,  
Hilden  
Gasflammkohle, Kohlestaub, grubenfeucht, Zeche  
Fürst Leopold, Dorsten  
20                  Monatsschößlinge der Weißbuche (Maikäferfutter),  
getrocknet, zerkleinert mit Rührmixer der Firma  
Krups  
Lavendelblütenstände, getrocknet, zerkleinert  
mit Rührmixer der Firma Krups  
25                  Polyethylen in Pulverform der Firma Vestolen  
GmbH, Gelsenkirchen  
Polypropylen in Pulverform der Firma Vestolen  
GmbH, Gelsenkirchen  
30                  Polyvinylchlorid, stabilisiert mit organischen  
Sn-Verbindungen, Pulver, Vestolen GmbH, Gelsen-  
kirchen  
Weizenkleie, luftgelagert, Viehfutterzusatz  
Raiffeisen Central Genossenschaft, Kirchhellen

- 31 -

- Rapssaat, heimisches Erzeugnis, zerkleinert mit  
Rührmixer der Firma Krups  
Gummi Arabicum, in Pulverform, Firma Spinnrad,  
Gelsenkirchen
- 5 Haferkleie, Lebensmittel der Firma Seitenbacher,  
Buchen im Odenwald  
Polyurethan, pulvrig für Bestandteil der Hand-  
waschpaste, Firma Otto Duesberg, Dorsten
- 10 12 g pastöser Ton  
24 g Geigenharz  
12 g Kohlestaub  
5 g Weißbuchenschößlinge  
4 g Lavendelblütenstände
- 15 16 g Polyethylen  
16 g Polypropylen  
1 g Polyvinylchlorid  
12 g Weizenkleie  
24 g Rapssaat
- 20 4 g Gummi Arabicum  
12 g Haferkleie  
6 g Polyurethan

mit Wasser gemischt und aufgefüllt auf 2,2 l.

25 Reaktions-

bedingungen: Die Probe wurde innerhalb von 1 h durch den Re-  
aktor gepumpt. Der Druck wurde über 200 bar ge-  
halten.

Ergebnis: Das kondensierte (= flüssige + feste) Produkt  
30 wurde aufgefangen. Das Produkt schied drei Pha-  
sen ab:

1. eine lipophile Phase
2. eine wäßrige Phase mit dispergierten Fest-

stoffen

3. eine wäßrige Phase mit sedimentierenden  
Feststoffen

Lehre: Mit den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen  
5 werden die Reaktionsbedingungen der Erdölgenese  
so nachgebildet, daß natürliche und syntheti-  
sche Rohstoffe in ein Rohöl umgewandelt und  
und von organischen Stoffen getrennt werden  
kann.

10 Ein Rohrreaktor, wie er im Röhrenerhitzer oder  
Visbreaker vorkommt, reicht als Anlage für die  
kontinuierliche Aufwertung aus.

Beispiel 5

15 Reduktion eines Stoffes mit kohlenhydrathaltiger Biomasse  
Hydrierung von Nitrobenzol mit einem Zuckerderivat zu Anilin

Ziel: Da im Müll ein buntes Gemisch von Substanzen  
vorliegt und dadurch sinnvolle quantitative Be-  
20 stimmungen nur mit großem Aufwand durchführbar  
sind, wird dem Reaktionsgemisch eine Substanz  
zugegeben, die einen Indikator für das Reduk-  
tionsvermögen darstellt. Das hat den Vorteil,  
daß mit einer qualitativen Messung eine quan-  
titative Aussage gemacht werden kann. Die  
25 Frage: "Welcher Stoff eignet sich als Indi-  
kator?" wird so beantwortet: Aufgrund der po-  
tentiostatischen Elektrolyseversuche von  
Haber, aufgrund seiner kommerziellen Reduktion  
mit Eisenmetall und aufgrund der eigenen Ver-  
30 suche zur Kinetik der Hydrierung ist die Wahl  
auf Nitrobenzol gefallen.

Gerät: Apparatur gemäß Figur 5.

- 33 -

Ablauf eines technischen Versuchs

- Die gesamte Anlage (abgekürzt A) mit Wasser füllen, außer Gefäß 4; A vorheizen;  
Probe vorbereiten;
- 5 Zerkleinern und vereinheitlichen mit Mühle, Mixer o. ä.;  
Verhindern des Entmischens (Verdicken mit Tapetenkleister, Methylzellulose, Stärke, Zellulose, Tonaufschlammung);  
Sicherstellen der Fließfähigkeit bei max 3 bar in einem 10 mm Rohr durch Verdünnen mit Wasser;
- 10 Ventil 7 öffnen;  
Probe in Gefäß 4 einfüllen;  
Gefäß 4 mit Überdruck beaufschlagen, damit die Probe in die Probeschleife fließt;;  
mit Wasser soviel nachspülen, daß im Gefäß 7b 50 ml Wasser
- 15 mehr enthält, als es der Probe entspricht;  
Ventil 7 schließen;  
mit Pumpe 1 über das Sicherheitsventil 20 soviel Wasser in die A fördern, daß die Probe vollständig in Produktschleife 18 ist;
- 20 Heizung ausschalten;  
Ventile 9, 14, 19, 23 schließen;  
Ventile 3, 21 öffnen;  
Produkt aus Schleife 18 in Gefäß 26 überführen durch Pumpen von Wasser über Leitung 27;
- 25 das Produkt in Gefäß absetzen lassen oder in Wasserdampfdestille abtreiben.

- Probe:
- 30 Pastöser Ton aus einer Platte zur Herstellung von Gartenteichen der Firma Menting, Schermbeck  
Polyethylen in Pulverform der Firma Vestolen GmbH, Gelsenkirchen  
Polyvinylchlorid, stabilisiert mit organischen Sn-Verbindungen, Pulver, Vestolen GmbH, Gel-

- 34 -

- senkirchen  
Nitrobenzol, Firma Merck, Darmstadt  
Ätznatrongries für den Haushalt  
Raiffeisen Centralgenossenschaft, Kirchhellen
- 5 Schlauchschutzgummi für Fahrräder der Firma  
Vredestein (der Gummi wurde in einer Küchen-  
maschine der Firma Moulines, Typ 643-763-899  
zu Mehl zerschnitten)  
Tapetenkleister (Methylzellulose) Methylan
- 10 normal, Firma Henkel  
15 g pastöser Ton  
19,0 g Polyethylen  
5,5 g Gummimehl  
17,0 g Nitrobenzol
- 15 19,0 g NaOH  
6,0 g Methylzellulose  
mit Wasser gemischt und aufgefüllt auf 2,2  
Liter
- Reaktions-  
20 bedingungen:  
Temperatur im Vorheizer 10 thermostatisierter Rohrofen  
400 Grad C  
Temperatur im Reaktor 11 thermostatisierter Umluftofen  
480 Grad C
- 25 Temperatur im Reaktor 13 thermostatisierter Umluftofen  
350 Grad C  
Druck 325 bar  
Die Probe wurde innerhalb von 1 h durch den Reaktor gepumpt.
- 30 Ergebnis: Die Probe läßt sich durch die Apparatur pum-  
pen. Ein wasserklares farbloses Produkt wurde  
erhalten. Dieses kam ca. 400 ml früher als

die tonhaltige Fraktion.

Das gesamte Produkt wurde in eine Wasserdampfdestillationsapparatur gegeben und mit Wasser übergetrieben. Es wurden drei Destillationsfraktionen (Produkt + Wasser) von je 200 ml aufgefangen.

Die erste Fraktion war milchig trüb. Die zweite war weniger trüb. Die Trübung der dritten war noch geringer, aber doch noch gut zu erkennen. Mit der Zeit dunkelten die Proben nach.

Die organische Phase der zweiten Fraktion wurde mit GC-MS auf Anilin untersucht. Es wurden ca. 1 Gew.-% Anilin nachgewiesen.

Lehre: Ein Rohrreaktor, wie er im Röhrenerhitzer oder Visbreaker vorkommt, reicht als Anlage die kontinuierliche Aufwertung aus.

In Anbetracht, daß Nitrobenzol auf verschiedene Weise in reduzierendem Milieu zu Nitrosobenzol, Hydroxylanilin, Diazobenzol und Dihydrazobenzol und auch noch zu anderen Stoffen reagieren kann, ist aus dem Vorhandensein von Anilin zu erkennen, daß unter erfindungsgemäßen Bedingungen das Reduktionspotential beträchtlich ist. Denn bei Zimmertemperatur bleibt die Hydrierung von Nitrobenzol mit Wasserstoff über Platin in Gegenwart einer Base, wie Pyridin, auf der Reduktionsstufe des Dihydrazobenzols stehen. (vgl. Dissertation Steinmann, 1975, Seiten 72 bis 77)

Das Vorseilen der organischen Phase gegen-

über der anorganischen Phase wird

1. durch die schubweise Förderung der Probe,
2. durch die Fähigkeit der Flüssigkeiten, zu entmischen und
- 5 3. durch das dynamische Strömungsverhalten von zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, das in der DCCC (droplet counter current chromatography) angewandt wird, gedeutet.

10

Das Hauptproblem der Sumpfphasenhydrierung, die Abtrennung des Abschlamms, ist gelöst.

#### Beispiel 6

#### 15 Aufwerten von Klärschlamm

Um den Effekt sichtbar zu machen, daß die erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen die Erdölbildung nachahmen, wird versucht, einen durch und durch hydrophilen Stoff in einen hydrophoben umzuwandeln. Hier wird als gesichert angenommen, daß Erdöl aus feuchter Biomasse in Gegenwart von Salzen entsteht. Hier wird als gesichert angenommen, daß schwere Rohöle, die in geringen Tiefen vorliegen, thermisch unreife Erdöle sind, die noch Wasserstoffbrückenbildner tragen und oberflächenaktiv sind. Weiter wird als gesichert angenommen, daß die thermische Reifung in der Umwandlung von hydrophilen in hydrophobe Gruppen besteht.

Das Vorhandensein von H<sub>2</sub>S in solchen Mengen, die darauf deuten, daß der Schwefel des Produkts zum überwiegenden Teil als H<sub>2</sub>S vorliegt, wird als eine Meßzahl für das Reduktions-Oxidations-Potential der Reaktionsmischung verstanden. (Vgl. Cornelius, S.D., "Ökologie der Erdöl- und Erdgasmuttergesteine im Eh/pH-Diagramm.) Hier wird auf das H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-

Potential in eben diesem Eh/pH-Diagramm Bezug genommen. Das in der Veröffentlichung auf der unteren Hälfte der Abzisse fehlende Minuszeichen ist ein Druckfehler.

- 5   Gerät:     Apparatur von Beispiel 5  
              Zusätzlich 2 Ventilatoren der Firma Maico  
              (Leistung je 7000 m<sup>3</sup>/h)
- Probe:   Überschußklärschlamm aus der Emscher-Kläranlage  
              vom 4. April 1995
- 10   Reaktions-  
      bedingungen:  
              Die Probe wurde innerhalb von 1 h durch den Reak-  
              tor gepumpt. Der Druck wurde über 200 bar gehalten.
- 15   Ergebnis: Es wurden beträchtliche Mengen an H<sub>2</sub>S freigesetzt.  
              Die Belästigungen in einem Freiluftlabor konnten  
              mit zwei Ventilatoren in Griff gehalten werden.  
              Gemäß dem Eh/pH-Diagramm von C. Cornelius war das  
              Redox-Potential niedrig.
- 20             Das Produkt wurde in Cyclohexan aufgenommen, mit  
              Wasser gewaschen, mit Gips getrocknet,  
              gemörsert, mit Cyclohexan extrahiert, am Rota-  
              tionsverdampfer eingengt.
- Der restliche Cyclohexangehalt wurde per simulier-  
25       ter Destillation zu 49 % bestimmt.  
              Das aufgearbeitete Produkt duftete nach Rauch-  
              beize.
- Ausbeute: Nach Korrektur des Lösungsmittelgehaltes beträgt  
              die Ausbeute 10,9 g trockenes lösungsmittelfreies  
30       Öl.
- Unter der Annahme, daß der organische Kohlenstoff  
              zu 1/3 in Fetten und zu 1/3 in Eiweiß und zu  
              1/3 in Kohlenhydraten gebunden ist, beträgt

bei 100%-iger Umwandlung des organischen Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe die Ausbeute 15,0 g.

5      Lehre:      Die massiven H<sub>2</sub>S-Ausdünstungen zeigen an, daß das Reduktionspotential des Reaktionsgemisches sehr niedrig ist und daß das Gleichgewicht H<sub>2</sub>S/SO<sub>4</sub>-sehr zur Seite des H<sub>2</sub>S verschoben ist und gemäß des Eh/pH-Diagramms (vgl. von Cornelius und Har-

10             detert in der Firmenschrift "Suche nach Erdöl und Erdgas", mittlere Seite, (1989) anlässlich einer Ausstellung in der Hauptverwaltung der VEBA OEL AG, 1989) genau den Bedingungen der Erdölbildung entsprechen.

15             Die angenehme Duftnote des wassergewaschenen, gipsgetrockneten und cyclohexanextrahierten lipophilen Produktes erinnert an eine Räucherbeize und deutet auf sauerstoffhaltige Stoffe hin. Der Schwefel ist durch die waschende Aufarbeitung entfernt worden.

20             Es entstand ein stabiles Öl, das nach einer zweijährigen Lagerung keine Anzeichen von Verharzung zeigte.

#### Beispiel 7

25      Aufwerten von (Biomasse + PVC)

Gerät:      Apparatur von Beispiel 1 mit folgenden Änderungen:  
Das Bombenrohr wurde neben der Probe zusätzlich auch noch mit einem Nagel beschickt und in ein offenes Stahlrohr montiert. Das Stahlrohr, das von einem Heizungs-mantel der Firma Heräeus umhüllt und thermostatisiert war, wurde während des Versuchs

30             in Taumelbewegung versetzt. Die Durchmischung wurde durch das Geräusch des sich bewegenden

Nagels kontrolliert.

Probe: Polyethylen in Pulverform der Firma Vestolen GmbH,  
Gelsenkirchen,  
Polyvinylchlorid, stabilisiert mit organischen Sn-  
5 Verbindungen, Pulver, Vestolen GmbH, Gelsenkirchen  
Haferflocken, Typ Kernige, der Firma Kölln, Elms-  
horn,  
Mg(OH)<sub>2</sub> der Firma Merck, Darmstadt  
Ca(OH)<sub>2</sub> der Firma Merck, Darmstadt  
10 3 g Polyethylen  
2 g Polyvinylchlorid  
10 Stück Haferflocken  
k  
1 g Mg(OH)<sub>2</sub>  
15 19 g Ca(OH)<sub>2</sub>  
6,0 g Methylcellulose  
mit Wasser gemischt und aufgefüllt auf 2/3 des  
Bombenrohres.

20 Reaktions-  
bedingungen:

Temperatur: 1 h Aufheizen auf 400 Grad C  
1 h thermostatisiert auf 400 Grad C  
1 h Abkühlen

25 Druck: unbekannt

Ergebnis: Das Produkt war eine blaugraue, matte pastöse  
Masse. Bei der Abkühlung des Reaktionsgemisches  
wurde unter 80 Grad C das Geräusch des Nagels  
nicht mehr gehört.

30 Lehre: Der geringe Reflexionsgrad des Produkts deutet  
auf einen geringen Inkohlungsgrad und/oder einen  
hohen Wasserstoffanteil hin.  
Das Produkt hat einen Schmelzpunkt in der Nähe

von 80 Grad C.

#### Beispiel 8

Aufwerten von Stoffströmen in einem Entsorgungsunternehmen

5 Weiter sollen die Möglichkeiten der Erfindung an einem Entsorgungsbetrieb dargestellt werden.

Die Kosten für die Herstellung eines neuen Produktes und die Kosten für die Reinigung und für alternative Aufwertung sowie für die Entsorgung stehen in einem solchen Verhältnis,  
10 daß sich bislang eine Aufwertung der Altstoffe nur in geringem Maß lohnt.

Es gibt sogar den Fall, daß Kunststoffe aus der gelben Tonne handverlesen und gereinigt werden, damit sie zu einem edleren Stoff als Einsatz einer Müllverbrennungsanlage genutzt  
15 werden und daß der im Heizwert abgereicherte Müll mit hoch- und nichtsiedenden Nebenprodukten der Erdölraffination verbrannt wird.

#### Beispiel 8.1

20 Aufwerten von gebrauchtem Schmieröl

Altöle werden meist grob gereinigt und dann als Heizstoff, wie schweres Heizöl, verwendet. Der Preis für gereinigtes Altöl liegt bei -DM 10,--/t bis + DM 10,--/t und ist dann sogar geringer als der für Petrolkoks oder schweres Heizöl.

25

Eine erfindungsgemäße Aufwertung besteht darin, das Altöl mit einem solchen (Adsorptions- und/oder Trennhilfsmittel und/oder Extraktionsmittel) zu kontaktieren, das nach Möglichkeit einen Heizwert hat, das Kohlenstoff enthält und das  
30 durch Hydrolyse abbaubar ist. Da der Verschmutzungsgrad von Lieferung zu Lieferung schwankt, wird der Bedarf an Reinigungsmitteln in Versuchen im kleinen Maßstab ermittelt.

Fürs erste wird hier davon ausgegangen, daß ca 2 % Sägemehl

und ca. 0,5 % CaO hinzugegeben werden. Vor-, gleich- und/oder nachzeitig wird es mit Wasser, das mit organischen Stoffen nach der Art von Lutterwasser (hier beispielsweise destilliertes Wasser + Methanol) belastet sein kann, gewaschen. Die Nebenprodukte (Salz + Emulsion + Wasser + Detergenz + Öl) wird wie eine Emulsion und wie beladener Ölbinder aufgearbeitet.

Das gereinigte Öl eignet sich für die Olefinherstellung mittels thermischer allothermer Dampfspaltung, für die Herstellung von Ottokraftstoffkomponenten im katalytischen Cracker und für die Verwendung als Kraftstoffkomponente in einem Blockheizkraftwerk.

#### Beispiel 8.2

#### 15 Aufwerten von gebrauchter Bremsflüssigkeit

Bremsflüssigkeiten fallen in einem Kraftfahrzeugmechanikerbetrieb an. Wegen des Verbotes der Mischung von Sondermüll ist der Aufwand des Sammelns und der Lagerung und des Transports beträchtlich. Sie haben einen nur halb so hohen Heizwert wie Altöl. Die Kosten für die Entsorgung sind ca. DM 20 1000,--/t.

Eine erfindungsgemäße Aufwertung besteht darin, die gebrauchte Bremsflüssigkeit mit einem solchen (Adsorptions und/oder Trennhilfsmittel und/oder Extraktionsmittel) zu 25 kontaktieren, das nach Möglichkeit einen Heizwert hat, das Kohlenstoff enthält und das durch Hydrolyse abbaubar ist. Da der Verschmutzungsgrad von Lieferung zu Lieferung schwankt, wird der Bedarf an Reinigungsmitteln in Versuchen im kleinen 30 Maßstab ermittelt. Fürs erste wird hier davon ausgegangen, daß ca. 2 % Sägemehl und ca. 0,5 % CaO hinzugegeben werden. Vor-, gleich- und/oder nachzeitig wird es mit Wasser, das mit organischen Stoffen nach der Art von Lutterwasser (hier

beispielsweise destilliertes Wasser + Methanol) belastet sein kann, gewaschen. Die Nebenprodukte (Salz + Emulsion + Wasser + Detergenz + Öl) werden wie eine Emulsion und wie beladener Ölbinder aufgearbeitet.

5

Da der Grundstoff der Bremsflüssigkeit aus Derivaten von Polyethern besteht, eignet sich die gereinigte Bremsflüssigkeit als ein Cetanzahlverbesserer in Dieselkraftstoffen (vgl. Pecci auf dem Alkohol Symposium)

10

### Beispiel 8.3

Aufwerten von gebrauchter Kühlflüssigkeit

Aufwerten und Weiterverwendung der Kühlflüssigkeit ähneln den der Bremsflüssigkeit in Beispiel 8.2.

15

Kühlflüssigkeiten fallen in einem Kraftfahrzeugmechanikerbetrieb an. Wegen des Verbotes der Mischung von Sondermüll ist der Aufwand des Sammelns und der Lagerung und des Transports beträchtlich. Sie haben einen nur halb so hohen Heizwert wie Altöl. Die Kosten für die Entsorgung sind ca. DM 1000,--/t.

20

Eine erfindungsgemäße Aufwertung besteht darin, die gebrauchte Kühlerflüssigkeit mit einem solchen (Adsorptions- und/oder Trennhilfsmittel und/oder Extraktionsmittel) zu kontaktieren, das nach Möglichkeit einen Heizwert hat, das Kohlenstoff enthält und das durch Hydrolyse abbaubar ist. Da der Verschmutzungsgrad von Lieferung zu Lieferung schwankt, wird der Bedarf an Reinigungsmittel in Versuchen im kleinen Maßstab ermittelt.

30

Fürs erste wird hier davon ausgegangen, daß ca. 2 % Sägemehl und ca. 0,5 % CaO hinzugegeben werden. Wegen der Wasserlöslichkeit wird es vor-, gleich- und/oder nachzeitig nur in begrenztem Maße mit Wasser, das mit organischen Stoffen nach

der Art von Lutterwasser (hier beispielsweise destilliertes Wasser + Methanol) belastet sein kann, kontaktiert. Die Nebenprodukte (Salz + Emulsion + Wasser + Detergenz + Öl) werden wie eine Emulsion und wie beladener Ölbinder aufgearbeitet.

Da der Grundstoff der Kühlerflüssigkeit aus Glykol besteht, eignet sich die gereinigte Kühlerflüssigkeit als ein Cetanzahlverbesserer in Dieselkraftstoffen oder als Oktanzahlverbesserer in Ottokraftstoffen, als kühlende Starthilfe bei Düsentriebwerken oder in anderen Gasturbinen.

#### Beispiel 8.4

##### Aufwerten von chlorfreien Lösemitteln

Die chlorfreien Lösemittel werden hydrothermal bei erhöhtem Druck nah- bis überstöchiometrisch mit CaO-Milch und mit Wasser behandelt.

Gegebenenfalls in zwei Stufen, wobei zunächst die Abspaltung von Cl schon bei niedrigeren Temperaturen vonstatten geht und dann bei einer weiteren Steigerung bei maximaler Temperatur in überbasischem Milieu vor sich geht und dann mit Wasser gewaschen wird.

#### Beispiel 8.5

##### Aufwerten von chlorierten Lösemitteln

Chlorierte Stoffe werden hydrothermal bei erhöhtem Druck nah- bis überstöchiometrisch mit CaO-Milch und mit Wasser behandelt.

Gegebenenfalls in zwei Stufen. Die Abspaltung von Chlor geschieht schon bei niedrigeren Temperaturen. Dann die weitere Steigerung bei maximaler Temperatur in überbasischem Milieu.

#### Beispiel 9

## Aufwerten von Wasserhyazinthen zu Dieselkraftstoff

Auf einigen Flüssen und Seen Afrikas gibt es eine epidemische Ausbreitung der Wasserhyazinthe. Das Ausmaß der Wucherungen ist so groß, daß die Fischerei auf dem Viktoriasee  
5 eingeschränkt wird. Dieses große Problem läßt sich nur in einer in größerem Rahmen abgestimmten Arbeit lösen. Das erfordert eine Aktion mit hohem logistischem und Energieaufwand. Das ist schwierig in einem Land, das so wenig Erdölindustrie hat. Die Lösung besteht darin, die gesammelten Wasserhyazinthen mit der dort vorhandenen Biomasse nach erfindungsgemäßen Verfahren in flüssige Energiestoffe, insbesondere Dieselkraftstoff, umzuwandeln.  
10

## Beispiel 10

15 Aufwerten von beladenen biologischen Extraktionsmitteln zu Dieselkraftstoff

Die Möglichkeit der Extraktion von schädlichen Stoffen aus dem nahen Erdboden mit Pflanzen ist bekannt, ebenso die Anreicherung der Schadstoffe in den Speicherorganen von Pflanzen  
20 (vgl. Microplant und/oder Haase in Oldenburg) Dabei tritt das Problem auf, wie man diese kontaminierten Stoffe, wie z.B. Rhizomen, entsorgen könnte. Eine sinnvolle Möglichkeit besteht darin, diese Stoffe gemäß der Erfindung in eine schadstoffhaltige elutionsfreie deponiefähige Asche und in  
25 einen harmlosen flüssigen Energierohstoff, wie Dieselkraftstoff, zu verarbeiten.

## Beispiel 11

Aufwerten von gebrauchten Biofiltern zu Dieselkraftstoff

30 In besiedlungsnahen Gebieten ist es schon mal erforderlich, die Abluft von Lackierereien oder Mastställen mit Biofiltern zu reinigen. Eine sinnvolle Entsorgung der beladenen Filter besteht in ihrer Umwandlung gemäß der Erfindung in Kraft-

stoff.

#### Beispiel 12

##### Ausschleusen von hochaktiven Stoffen aus Abwässern

5 Mit der Deklarationspflicht für das Inverkehrbringen von  
Stoffen wird der Trend beobachtet, daß bislang übliche Stoffe  
mit chemischen Namen auch in den Konzentrationen deklariert  
werden müssen, weil sie wegen der geringen Wirksamkeit in  
solchen Mengen, die sie deklarationspflichtig machen, und  
10 daher von Verbrauchern als schädlicher empfunden werden als  
solche, einen hochwirksamen Stoff mit chemischem Namen, der  
aufgrund seiner hohen Wirksamkeit in nur geringfügigen Mengen  
rezeptiert wird und daher bezüglich der Konzentration nicht  
deklarationspflichtig ist. Diese hochwirksamen Stoffe  
15 durchlaufen möglicherweise auch die Kläranlage und gelangen  
so in den Wasserkreislauf. Diese Stoffe und Hormone und andere  
höchstwirksame Stoffe kommen deswegen in besonderem Maß zur  
Geltung, weil die adsorptiven Trennhilfsmittel einen gewissen  
Schlupf aufweisen. Der Trend besteht darin, daß bei  
20 gleicher Masse an Schlupf die durchgeschlüpften Stoffe eine  
zigfach höhere Wirksamkeit aufweisen.

Die Erfindung ermöglicht es, auch diese Stoffe herauszuholen,  
indem die Abwässer mit unkontaminierten Stoffen kontaktiert  
25 wird. Stroh, gedämpfte Biomassen und Kunststoffe oder Stoffe,  
die in der erfindungsgemäßen Arbeitsweise zu einem Kraftstoff  
verarbeitet wird.

30

1	Pumpe			
2	Rückschlagventil			
3	Schließventil			
4	Probenvorratsgefäß			
5	Rückschlagventil			
6	Probenschleife	Länge 20 m	Außendurchmesser 12 mm	
7	Schließventil			
8	Rückschlagventil			
9	Schließventil			
10	Vorheizer	36 m	6 mm	Temperatur gestuft 80, 400 oC
11	Reaktorofen	36 m	6 mm	470 oC
12	Soaker (ohne Heizung)	12 m	6mm	
13	Reaktorofen	42 m	6mm	350 oC
14,15	Schließventil			
16	Luftkühler	12 m	6 mm	
17	Wasserkühler	6 m	6 mm	
18	Produktschleife	36 m	12 mm	
19	Schließventil			
20	Überströmventil			
21	Schließventil			
22	Überströmventil			
23	Schließventil			
24	Strömungsdrossel	6 m	6 mm	
25	Glaszylinder			
26	Produktauffanggefäß			
27	Leitung für Probenrückspülung		6 mm	

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren und Vorrichtung zur Aufwertung heteroatomhaltiger und/oder polymerer und/oder fester und/oder flüssiger  
5 und/oder durch Kompression verflüssigter Stoffe durch thermische und/oder katalytische Verfahren zur Durchführung folgender Reaktionen: Spalten, Polymerisieren, Dehydrieren, Zyklisieren, Alkylieren, Entalylieren, Transalkylieren, Umalkylieren, selektives Hydrieren, vollständiges Absättigen, Aromatisieren, Entaromatisieren, Kondensieren, Entasphaltieren, Autohydrogenation, ferrofining, Entwässern, Wasserabspaltung, Enthalogenisieren, Entaschen, reaktives Extrahieren, Isomerisieren, Entstickern, Entschwefeln, Entmetallisieren, Kondensieren, CO-Insertion, Olefinisertion, CO-Eliminierung, Olefinabspaltung, Reduktion, Oxidation und Redox-Dismutation,  
10 dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzstoffe
- 1.0 gegebenenfalls nach einer Aufkonzentrierung
  - 1.1 in Gegenwart von Salzen, die in protischen Lösemitteln gelöst und/oder aufgeschlämmt sind
  - 20 1.2 bei Temperaturen zwischen 333 K und 973 K (zwischen 60 Grad C und 700 Grad C)
  - 1.3 bei einem Druck zwischen 0,1 und 120 Mpa
  - 1.4 mit sich selbst oder mit einem zugesetzten Stoff bezüglich Oxidationszustand dismutieren und/oder  
25 den Wasserstoff austauschen oder Umlagern und/oder das Gerüst um- und/oder ab- und/oder aufbauen,
  - 1.5 bezüglich Oberflächenaktivität in lipophile und hydrophile Stoffe dismutierend umgewandelt werden, wobei die amphiphilen und oberflächenaktiven Stoffe  
30 in rein lipophile und rein hydrophile so umgewandelt werden, daß die neu entstandenen Stoffe
  - 1.6.1 in einem Mehrphasensystem durch adsorptives und/oder reaktives und /oder extraktives Kontaktieren mit Ein-

- satzstoffen und/oder mit einem Lösemittel und/oder mit einem Reagenz besser getrennt werden
- 1.6.2 eine Qualität besitzen, die für die Anwendung weniger bearbeitet werden müssen, daß die Zahl der Ströme
- 5 1.7 kleingehalten wird, indem als Auslaßstrom ein lipophiler flüssiger Stoff, ein hydrophiler flüssiger Stoff, eine Aufschlammung von festen und hydrophilen flüssigen Stoffen und ein Gasstrom angestrebt werden, daß die anschließende Behandlung
- 10 1.8 darin besteht, daß die Produkte und Nebenprodukte gegebenenfalls zumindest teilweise dadurch gereinigt und/oder aufgetrennt werden, daß sie mit den Einsatzstoffen im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom und/oder daß sie mit umlaufenden Lösemitteln und/oder Disper-
- 15 sionen kontaktiert werden,
- 1.9 und/oder darin bestehen, daß die Produkte leicht noch dadurch aufgewertet werden können, daß polare organische Stoffe derivatisiert werden können, daß das Reaktionsverhalten der Einsatzstoffe
- 20 1.10 in einer kleinen einfachen Vorrichtung simuliert und der Wert der Stoffe bezüglich verfügbarem (Kohlenstoff + Wasserstoff) zutreffender und sinnvoller meßbar gemacht wird.
- 25 2. Herstellen eines elektrisch leitenden Mediums gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze als Verunreinigung oder als Ballast eines Teils oder der Gesamtheit der Einsatzstoffe in den Prozeß eingeführt werden.
- 30 3. Herstellen eines elektrisch leitenden Mediums gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser als Verunreinigung oder als Ballast eines Teils oder der Gesamtheit der Einsatzstoffe in den Prozeß eingeführt wird.
-

4. Herstellen eines elektrisch leitenden Mediums gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserunlösliche Salze, Säuren und/oder Basen, Mischsalze, -auch Salze, Säuren und Basen von Heteropolysäuren- natürlichen oder synthetischen Ursprungs gemäß Figur 1 in den Einsatzstoff (1) getan werden, und daß diese Ionen gemäß Figur 1 durch Strom (18) durch Trennverfahren leicht von der organischen Phase abgetrennt und gegebenenfalls über Strom (18a) zurückgeführt werden können.

5. Verfahren zur Verwendung von Stoffen, die Kohlenhydrate und/oder ihre Ausgangsstoffe und/oder ihre Derivate und/oder Ether und/oder Diole und/oder Polyole und/oder ihre Heteroderivate der Halogene, von SH und Thioether und/oder Olefine und/oder Diene und/oder Oligoene und/oder Phosphinoxide Sulfone und/oder Sulfinaten und/oder Sulfinen und/oder Sulfoxiden enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die im Oberbegriff aufgeführten Stoffe, die sich üblicherweise in einen kohlenhaltigen Feststoff und kohlenwasserstoffhaltige Gase umgewandelt, als Reduktionsmittel verwendet und die funktionellen Gruppen der im Oberbegriff fünf aufgeführten Stoffe zum größten Teil zu Kohlendioxid, Sulfaten, Phosphaten, Hydriden und Hydroxiden und deren totalen und/oder partiellen Anhydriden, z.B. Vanadaten, abgebaut werden.

6. Verfahren zur Aufwertung und Verwendung geringpreisiger Einsatzstoffe gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in Tabelle 1 zusammengestellten, in Anspruch 2 bis 4 aufgeführten polaren Stoffe zunächst die Reduktionsreaktionen gemäß Anspruch 1 und 5 katalysieren und dann durch einfache Trennoperationen, wie beispielsweise Dekantieren oder Extrahieren, abgetrennt werden.

Tabelle 1

	elektrische Leitfähigkeit			Reduk- tionsmittel		
	Wasser lösl.	unlösl.				
Anspruch	1,3	1,2	1,4	1,5		
5						
	Klärschlamm, gebrauchte Bohr- spülflüssigkeit, Gülle, Flüs- sigmist, Braunkohle, Öl- schlamm, Algen, Abwässer, Stras- senkehrriecht, Abfälle aus der 10 Lebensmittel- und Kosmetikpro- duktion		+	+	+	+
	Flußschlamm, Hafenschlick, 15 Waschberge, Bilgewässer, Schwarzlauge		+	+	+	(+)
	Bergewässer		+	+	+	
20	Altpapier, Hausmüll			+	+	+
	Abfälle der Holz-, Forst-, Land- und Fischereiwirtschaft		(+)	(+)	(+)	+
25	Stroh- Holz, Torf, Fleisch der Kaffeekirschen, Kaff des Getreidedrusches					+
	Laub, Gras, Kompost			(+)	(+)	+
30	Ölschiefer, Stinkschiefer, Kukersit, Kerogen, Faul- schlamm, Teersande, thermisch			+	+	(+)

unreife Erdöle

+ bedeutet zutreffendes Merkmal

(+) bedeutet potentiell zutreffendes Merkmal

- 5 Die in Tabelle 1 aufgeführten Stoffe sollen wegen ihrer strukturierten Zusammenstellung dem Fachmann die in Merkmal 6 aufgeführten Stoffe beispielhaft kennzeichnen. Sie sollen nicht die fehlenden ausschließen.
- 10 7. Verfahren zur Umwandlung amphiphiler oberflächenaktiver Stoffe in eine unpolare flüssige Phase geringer Dichte (Stoffstrom 17 oder Stoffstrom 17a in Fig. 1) und in eine polare Phase höherer Dichte, die aus einer Suspension besteht (Stoffstrom 18 in Fig. 1), dadurch gekennzeichnet, daß ex-
- 15 traktive Reaktionen unter den Bedingungen, die Anspruch 1 bis 6 entsprechen, ablaufen.
8. Herstellung einer in Anspruch 7 aufgeführten flüssigen Phase geringer Dichte (Stoffstrom 17 oder 17a), dadurch ge-
- 20 kennzeichnet, daß sie als reine Flüssigkeit vorliegt und eine geringere Dichte als organischer Schlamm oder Schleim hat.
9. Verfahren zur fallweise nötigen Abscheidung der in Anspruch 8 aufgeführten organischen lipophilen Phase, dadurch
- 25 gekennzeichnet, daß die Dichte und die Zähigkeit und Polarität durch die Zugabe einer im Kreis geführten leichtgewichtigen und/oder leichtsiedenden (Kohlenwasserstofffraktion) Stoffes (= KW oder Ether usw.) (Stoffstrom 17b) auf einen geringeren Zahlenwert verkleinert werden.
- 30
10. Eine Suspension größerer Dichte gemäß Anspruch 7 (Stoffstrom 18 in Fig. 1), dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 10.1 Wasser

10.2 in ihr gelöste organische und anorganische Stoffe enthält,

10.3 einen anscheinend organischen Schlamm oder Schleim geringerer Dichte als die polare Flüssigkeit (= Anspruch 10.1 +  
5 10.2) enthalten kann und

10.4 einen anorganischen Schlamm größerer Dichte als die polare Flüssigkeit (= Anspruch 10.1 + 10.2) enthält.

11. Schlamm höherer Dichte gemäß Anspruch 10.4 (Stoffstrom  
10 20 in Fig. 1), dadurch gekennzeichnet, daß die in ihm enthaltenen Salze oder Aschen gegebenenfalls bei Bedarf nach einer Wasserwäsche beispielsweise in der Trenneinrichtung (19) und/oder gegebenenfalls mit Hilfe eines Additivs der Abwassertechnik, nur geringfügig mit organischen Stoffen belastet  
15 sind, so daß im Falle der Verarbeitung von Munitionsaufschlammung, Signalmunitionsaufschlammung oder anderen zu entsorgenden Materialien das interessierende (Signal-)Metall als Salz so rein vorliegt, daß es wiederverwertet werden kann, und so daß im Falle der Entsorgung von giftigen Metallen ei-  
20 ner Altlastensanierung oder eines anderen zu entsorgenden Stoffgemenges die Asche oder das Salz in so hoher Konzentration, in so hoher Stabilität, in so geringer Löslichkeit und so großer Reife anfallen, daß die erzeugten Feststoffe den gesetzlichen Vorgaben, z.B. (Blimsch 17), für eine Lagerung  
25 auf einer Deponie genügen.

12. Verfahren zur Reinigung eines Stoffstromes, der aus Wasser, den in Wasser gelösten organischen und anorganischen Stoffen und den in Wasser ungelösten Stoffen organischer Na-  
30 tur gemäß Anspruch 10.2 und 10.3 entsprechend dem Stoffstrom (21) in Fig. 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoffstrom mit Stoffen geringer Wasserlöslichkeit und großer Oberfläche

kontaktiert und anschließend von ihm durch Filtern oder Dekantieren getrennt wird.

13. Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit und großer Oberfläche gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
5 13.1 daß sie aus Stroh, Reishülsen, Schalen von Mandelkernen, Nüssen, Getreide, Altpapier, Kaff, Kleie, Rapsstroh, Rapsschoten sowie weiterer holzig gewordener sonst krautiger Biomasse, aus Kunststoff oder Holz, aus ausgedämpften Stoffen,  
10 fen, wie z.B. Lavendelheu-, -früchten oder auch Kunststoff bestehen.

14. Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit und großer Oberfläche gemäß Anspruch 1.6, 1.61 oder 1.62, dadurch gekennzeichnet,  
15 14.1  
daß sie aus Stroh, Reishülsen, Schalen von Mandelkernen, Nüssen, Getreide, Altpapier, Kaff, Kleie, Rapsstroh sowie weiterer holzig gewordener sonst krautiger Biomasse, aus Kunststoff oder aus Holz, aus ausgedämpften Stoffen, wie z.B. Lavendelheu und -früchten, bestehen,

14.2.1  
daß sie als Stoffstrom (25) die Stoffströme (17) und/oder (17a) zu Stoffstrom (26) von aciden Substanzen befreien und  
25 teilweise trocknen,

14.2.2  
daß sie als Stoffstrom (25) die Stoffströme (17) und/oder (17a) zu Stoffstrom (26) von restlichem Wasser befreien und trocknen,

30 14.3  
daß sie als Stoffstrom (2) und (3) die wesentlichen Reste von restlichen organischen Stoffen, meßbar als chemischer Sauerstoffbedarf (COD) oder meßbar als biologischer Sauerstoffbe-

darf (BOD) sowie die restlichen anorganischen Stoffe aus dem Stoffstrom (21) entfernen,

14.4

5 daß sie in einem beliebigen vorherigen Prozeß, auch einem fremden Prozeß, mit einer Wasser-in-Öl-Emulsion, die auch tensidische Komponenten enthalten kann, als Trennmittel und/oder Flockungsmittel und/oder Absorptionsmittel kontaktiert und kontaminiert worden ist,

14.5

10 daß der Stoffstrom (3) weniger verunreinigt ist als der Stoffstrom (2),

14.6

daß der Stoffstrom (24) weniger verunreinigt ist als der Stoffstrom (22), (22) weniger als (21).

15

15. Reduzierendes Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren den logistischen Vorteil hat, keinen Anschluß an einen Wasserstofferzeuger zu benötigen, und daß für einen guten Standort des Verfahrens die Nähe  
20 einer Müll-, Altlasten- oder Munitionsentsorgungsanlage, eines Hafens, eines Flusses oder einer Kläranlage ausreicht.

16. Reduzierendes Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6 und 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es nur kondensierte Stoffe  
25 fördert und komprimiert und daß die Kosten einer Wasserstoff-Kompression, die bei der Hydrierung mit Wasserstoff in der Sumpphase den überwiegenden Anteil der Bereitstellungskosten für Wasserstoff ausmachen, hier entfallen.

30 17. Verfahren zur Entwässerung wasserhaltiger Stoffgemische, bestehend aus Tensiden, Kolloiden, Gelen, Solen, Emulsionen, Dispersionen, Schlämmen, dadurch gekennzeichnet, daß es das Stoffgemisch wärmebehandelt nach Anspruch 1 und daß das Was-

ser allein durch Adsorptions- und Dekantationsverfahren gemäß Anspruch 12 bis 14 gereinigt wird, ohne daß es destilliert wird.

5 18. Verfahren zur Entsorgung giftiger Stoffe gemäß Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet,

18.1

daß organische toxische Stoffe in Kohlenwasserstoffe und mineralische Stoffe zersetzt werden und daß anorganische in  
10 kondensierter Phase in konzentrierter Form ausgeschleust werden und daß insgesamt toxische Stoffe nur in kondensierter Form eingeführt, verarbeitet und ausgeschleust werden, ganz im Gegensatz zu anderen auf Pyrolyse basierenden Verfahren, die wegen der Gasphase unter Akzeptanzproblemen leiden,

15 18.2

daß durch gestufte Fällung, sei es über pH-Änderung, Druckänderung, Temperaturänderung und/oder Zugabe von Fällungsmitteln, Adsorptionsmittel giftige Stoffe wie As und Hg, auch getrennt aufgefangen werden.

20

19, Wärmenutzendes Verfahren zur Aufwertung von Stoffen gemäß Anspruch 1 bis 18, gekennzeichnet durch

19.0

eine effiziente Wärmeführung, die durch folgende Merkmale  
25 möglich wird:

19.1

Autotherm erzeugte Wärme wird in derselben kondensierten wasserhaltigen Phase erzeugt und verbraucht.

19.2

30 Ein schnelles Abschrecken von Produkten zum Einfrieren von Gleichgewichten ist nicht erforderlich. Das erlaubt maßvolle Temperaturänderungsgeschwindigkeiten, die einen optimalen Wärmetausch im Gegenstrom ermöglichen.

## 19.4.0

Die Wärmeabstrahlungsverluste sind gering, weil die Oberfläche der Reaktoren klein ist, weil die Reaktion in kondensierter Phase abläuft,

## 5 19.4.1

weil kondensierte Phasen mehr Masse pro Volumen enthalten,

## 19.4.2

weil Reaktionen in kondensierter Phase zusätzlich noch weniger Reaktionsvolumen pro Masse benötigen, weil Reaktionen in  
10 kondensierter Phase schneller ablaufen als in der Gasphase (Pissmann).

## 19.5

Die geringe Exothermie der Reaktionen erlaubt eine genaue Temperaturführung am Temperaturoptimum, da Sicherheitsspielräume zur Verhinderung des "Durchgehens" des Prozesses nicht  
15 erforderlich sind.

## 19.6

Im Vergleich zu anderen Aufwertungsverfahren bewirkt die zusätzlich wäßrige Phase oder der höhere Wassergehalt einen  
20 thermischen Ausgleich bei den Spitzentemperaturen, so daß punktuelle Temperaturspitzen ausgeschlossen sind, die die Bildung von Koks und polykondensierten Aromaten fördern könnten.

## 19.7.0

25 Entsprechend Anspruch 19.5 können im geraden Durchgang in einer einzigen Anlage in einem Rohrreaktor in einer Hitze mehrere Einzeloperationen des Oberbegriffs 1 so zusammen ablaufen, daß das erfindungsgemäße Eintopfverfahren folgende Kombination von Teilschritten der Veredlung ersetzt:

## 30 19.7.1

direkte Verflüssigung von kohlenstoffhaltigen Stoffen  
(Trocknen + Sauerstoffherstellung + Vergasen + Reinigen des

Synthesegases + Konvertierung des CO zu Wasserstoff + Abtrennung des CO<sub>2</sub> + Hydrieren in der Sumpfphase);

19.7.2

indirekte Verflüssigung von kohlenstoffhaltigen Stoffen zu Kraftstoffen (Trocknen + Sauerstoffherstellung + Vergasen + Reinigen des Synthesegases + teilweise Konvertierung des CO zu Wasserstoff + Abtrennung des CO<sub>2</sub> + Fischer Tropsch Synthese + Methanol to Gasoline Prozeß + Abtrennen und Verwerten der organischen Stoffe in der wäßrigen Phase);

10 19.7.3

direkte Verflüssigung von kohlenstoffhaltigen Stoffen (Trocknen + Sauerstoffherstellung + Pyrolyse + Vergasen + Reinigung des Synthesegases + Hydrieren mit Synthesegas); (Fig. 3)

15 19.7.4

hydrierende Extraktion mit Wasserstoffüberträger (Trocknen + Pyrolyse in Abwesenheit oder in Gegenwart von Öl + Hydrieren durch Wasserstoffübertragung);

19.7.5

20 Verarbeitung von schweren Rohölen in einer komplexen Raffinerie (Entsalzen + Trocknen + Destillieren + Visbreaken + Entschwefeln + Fluid Catalytic Cracking + Hydrotreating + Reinigen der Abwässer);

25 19.7.6

Aufwertung von Stoffen eines Entsorgungsbetriebes;

19.7.6.01

keine chlorierten Benzo-Derivate von Dioxin oder Furan;

19.7.6.02

30 weniger Ölschlamm deponieren;

19.7.6.03

keine aox-belastete Lösemittel deponieren;

19.7.6.04

keine organische chlorierte Stoffe deponieren;

19.7.6.05

weniger Lackreste deponieren;

19.7.6.06

5 weniger organische Stoffe deponieren;

19.7.6.07

Stoffe, die bisher in der Zementindustrie verbrannt werden,  
zu DK verarbeiten;

19.7.6.08

10 weniger COD oder BOD im Abwasser;

19.7.6.10

weniger hochaktive Stoffe, wie Hormone im Abwasser und Trank-  
wasser;

19.8

15 daß die notwendige Wärme durch das Abgas und/oder die Wasser-  
kühlung eines Verbrennungsmotors zur Verfügung gestellt wer-  
den kann;

19.8.1

daß die Wärme gleichmäßig zeitlich und örtlich angeboten wird  
20 und das Reaktionsmaterial vor allem in der tangentialen Rich-  
tung schont.

20. Herstellen lipophiler Stoffe aus hydrophilen oder amphi-  
philen Stoffen, gegebenenfalls in Gegenwart von lipophilen

25 Stoffen, gemäß Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet,

20.1

daß die Reaktionsausgangsstoffe vorzugsweise in der hydrophi-  
len Phase vorliegen, in der sie auch mit und an dem hydrophi-  
len Katalysator reagieren;

30 20.2.0

daß gleichzeitig die nicht mehr reaktionsfähigen Endprodukte  
und Nebenprodukte aus der reaktiven hydrophilen Phase entwei-  
chen;

## 20.2.1

daß das Nebenprodukt CO<sub>2</sub> in die Gasphase oder in die feste Phase überwechselt;

## 20.2.2

- 5 daß die gewünschten fertigen lipophilen Produkte in die unpolare Phase entweichen;

## 20.3

- daß das Merkmal 20.2.0 bis 20.2.2 angenommene Phasenverhalten die Reaktionskinetik günstig beeinflusst, daß die redoxgleichgewichtbestimmenden Nebenprodukte aus der Reaktionsphase entfernt werden und die Voraussetzungen für ein irreversibles Redoxgleichgewicht nach Stackelberg, (Elektrochemische Potentiale organischer Stoffe, ed.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Physikalische Methoden, Band 2, Thieme-Verlag, Stuttgart (1955), Seite 259 bis 295, 283) erfüllt sind;

## 20.4.1

- daß das beschriebene Phasenverhalten die in Anspruch 1 aufgeführten Teiloperationen so günstig beeinflusst, daß sie insgesamt in einer Hitze und in einem Topf ablaufen können, daß zur technischen Durchführung ein Visbreakerofen, der mit druck- und hitzebeständigen und gegebenenfalls mit säurebeständigen Rohren bestückt ist, als Reaktor ausreicht und auf eine komplizierte wie die mit einem Nobelpreis ausgezeichnete Schmiede- und Ingenieurtechnik der Kohlehydrierung verzichtet werden kann und

## 20.4.2

- daß die in 20.4.1 aufgeführten Rohre haarnadelartig und senkrecht und so aufgestellt sind, daß die inneren Rohre die Strahlungswärme der Brenner aufnehmen und die nach außen die Wärme durch Gegenstrom auf- und abgeben;

## 20.5.1

daß darüber hinaus das beschriebene Phasenverhalten und die Stabilität der Struktur der Asche es ermöglichen, auch ältere Reaktoren der Hydriertechnik ohne die sonst übliche auf sprudelnde Gase basierende Mischtechnik mit Nutzen zu verwenden;

5 20.5.2

daß Tiefschaftreaktoren von Vorteil zu nutzen sind;

20.5.3

daß Tiefschachtreaktoren für die Ansprüche 31 und 43 benutzt werden können.

10

21. Hydrieren von ungesättigten Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu hydrierenden Stoffe gemäß Anspruch 1 bis 25 mit stärke- oder zellstoffhaltigen oder zuckerderivathaltigen Stoffen erhitzt werden.

15

22. Hydrieren von ungesättigten Stoffen, dadurch gekennzeichnet,

22.1

daß die zu hydrierenden Stoffe gemäß Anspruch 1 bis 21 mit  
20 Stoffen erhitzt werden, die C3+-Moleküle mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen (wie z.B. B, OH, SH, Oxo, Oxa, Thio, Thia, Cl, Br, F, Olefin) und/oder auch

22.2

Zellstoff, Stärke, Heimzellulose, Chitin, Pektine oder deren  
25 Derivate enthalten;

22.3

daß die Temperatur 50 Grad C bis 700 Grad C beträgt,

22.4

daß die Temperatur für Anspruch 22.1 vorzugsweise 100 Grad C  
30 bis 600 Grad C beträgt, wenn der zu reduzierende Stoff keine C-C-Spaltung erleiden soll;

22.5

daß die Temperatur für Anspruch 22.2 vorzugsweise 400 Grad C bis 650 Grad C beträgt.

23. Verfahren zur Aufwertung von Stoffen, gekennzeichnet  
5 durch folgende vorteilhafte Einflüsse auf das Klima oder die Umwelt:

23.1

Die reduzierenden anaeroben Reaktionsbedingungen schließen die Entstehung von Lachgas aus.

10 23.2

Der hohe Reaktionsdruck verringert die Entstehung von Methan.

23.3

Die Verwendung von biogenem Material spart die Bildung von CO<sub>2</sub> aus fossilen Stoffen.

15 23.4

Chlorierte Verbindungen werden abgebaut und/oder entstehen erst gar nicht, weil das Reduktions-/Oxidationspotential oder die elektromotorische Kraft des Reaktionsgemisches so reduzierend ist.

20

24. Verfahren zur reduktiven Aufwertung von Stoffen zu brennbaren Produkten bei hohem Druck und hoher Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die brennbaren Produkte zu einem hohen Anteil an Flüssigem und zu einem kleinen Anteil an Gasen und  
25 Feststoffen entstehen.

25. Verfahren zur reduktiven Aufwertung von Stoffen bei hohem Druck und Temperatur, dadurch gekennzeichnet,

25.1

30 daß Wasser nicht durch Verdampfungswärme entfernt wird;

25.2

daß auch bei hohen Temperaturen ein protisches Lösemittel, meist Wasser, zugegeben ist, damit Disproportionierungsprozesse ablaufen können;

25.3

5 daß anschließend nicht mit Wasserstoff, der durch Oxidation des CO mit Wasser erzeugt wird, behandelt wird;

25.4

daß nicht erst nach dem Prozeß Wasser hinzugefügt wird, damit das Na<sub>2</sub>S ausgewaschen wird, sondern während des Verfahrens  
10 schon vorhanden ist, damit es seine katalytische Wirkung entfalten kann.

26. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöls aus geringwertigen Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet,

15 26.1

daß die konventionell als Ballast angesehenen Heteroatome zunächst nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, sondern,

26.2

20 daß die konventionell als Ballast angesehenen Heteroatome als kostengünstiger Katalysator verwendet werden;

26.3

daß die Einsatzstoffe reaktive erhalten bleiben und daß so die Kosten für einen teuren Katalysator und/oder teure thermische Bedingungen und/oder teure Reagenzien gespart werden,  
25

26.4

daß die Ballaststoffe erst dann, nachdem sie sich günstig im Reaktionsverlauf ausgewirkt haben oder haben können, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

30

27. Verfahren zur Verwendung kohlenhydrathaltiger Stoffe oder anderer Stoffe mit biologischem und/oder chemischem Sauerstoffbedarf und/oder Abwasser, dadurch gekennzeichnet, daß

sie nicht den Sauerstoffbedarf der Abwässer erhöhen und Kosten verursachen, sondern daß sie als reaktives Reduktionsmittel nutzbringend dadurch verwendet werden, daß sie die Hydrierkosten anderer zu hydrierender Stoffe senken.

5

28. Verfahren zur Aufwertung von heteroatomhaltigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß durch die zusätzliche Salzlake beim hohen Druck im Visbreaker die Stoffe so umgewandelt werden, wie es auf konventionellem Wege (der Trocknung, der Ver-  
10 gasung, der Reinigung und der Fischer-Tropsch-Synthese) oder (der Trocknung, der Depolymerisation und der Hydrierung und der Wasserstofferzeugung) entspricht.

29. Verfahren zur Aufwertung von heteroatomhaltigen Stoffen  
15 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

29.1

daß die Reaktion mit hoher Temperatur zur Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und die raffinierenden Reaktionen bei gemäßigten Temperaturen in zwei Stufen durchge-  
20 führt werden,

29.2

daß die bei der Raffination durch Disproportionierung entstehenden Carbinsäuregruppen in weiteren Verarbeitungsschritten

29.2.1

25 beiläufig CO<sub>2</sub> abspalten, das heißt ohne besonderes Hinzutun und Änderung der bisherigen Anlagen, die naphthensäurefest sind. Das gilt für den Reformier, Steamcracker und die Destille

29.2.2

30 und/oder mit Ammoniakwasser oder einem basischen Stoff neutralisiert werden,

29.2.3

und/oder durch adsorptive/absorptive Trennmittel entfernt werden,

29.2.4

und/oder gemäß Anspruch 30 derivatisiert werden.

5

30. Verfahren zur Aufwertung von Schwerölen zu schwefelarmen, wenig aromatenhaltigen und vernachlässigbar diolefinhaltigen Erdölfraktionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe gemäß Anspruch 1 in einem hydrothermalen Visbreaker verarbeitet und  
10 gegebenenfalls mit einem wohlfeilen Derivatisierungsmittel, wie z.B. Dimethylether oder Dimethylcarbonat oder Olefinen oder Isobutan oder Isopentan oder Alkoholen usw. von aciden Stoffen befreit werden.

15

31. Verfahren und Vorrichtung zur thermischen Behandlung gemäß Anspruch 1 bis 32 mit einem Temperaturprogramm, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze, die Wasser auch als OH-Gruppen binden, soweit erhitzt werden, daß zwei (acide) OH-Gruppen ein Wassermolekül abgeben und zu einem basischen Zentrum mu-  
20 tieren, und daß diese Mutationstemperatur, die als abhängig von Ionenart, von Wasserpartialdruck, vom Partialdruck etwaig vorhandener protischer Lösemittel und vom osmotischen Druck variierend angenommen wird, ausreichend hoch ist und so mindestens zweimal innerhalb des Temperaturprogramms durchlaufen  
25 wird, so daß konzertierte oder konsertierte Reaktionen, wie z.B. eine elektrochemische Reaktion mit aromatischem Übergangszustand (Reaktionskomplex) ablaufen können.

32. Vorrichtung und Verfahren zur Aufwertung von Stoffen gemäß Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzstoffe schnell von einer Art auf die andere umgestellt werden können.

33. Verfahren und Vorrichtung zur reduktiven Aufwertung von Stoffen, gekennzeichnet durch eine einfache Steuerung, eine einfache Optimierung, eine einfache Darstellungsweise, eine einfache Simulation, eine einfache Bilanzierung und ein einfaches down- und upscaling des Verfahrens und der Vorrichtung,

103.1

indem es auf einen Wasserstoffkreislauf in der Sumpfphase verzichtet,

10 103.2

dadurch, daß die Reaktionsteilnehmer schon im Einsatzstoff in der richtigen Phase vorliegen und keinen Phasenübertritt wie im Falle der Hydrierung mit H<sub>2</sub> von der Gas- in die flüssige Phase erfordern,

15 103.3

dadurch, daß das Verweilverhalten klar zu beschreiben ist, weil kein technisch beachtenswerter Schlupf stattfindet,

103.4

dadurch, daß die Produkte leicht zu analysieren sind,

20 103.5

dadurch, daß der Wert eines Einsatzstoffes mittels hydrothermaler Behandlung im Autoklavenrohr besser bestimmt wird als durch das Verkokungsverhalten nach Fischer, Conradson oder Ramsbottom,

25 103.6

dadurch, daß die Stoffe im Prinzip nicht zurückgeführt werden.

34. Verfahren und Vorrichtung zur reduktiven Aufwertung von Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die vielen Einzeloperationen von Anspruch 1 in einem Reaktor, in einer Hitze, in einem Durchgang so ablaufen, daß vom Einsatz an bis zum Entspannungsventil keine Ventile nötig sind, die durch unzurei-

chende Wärmeleitung, beispielsweise durch Zwischenabkühlen, Störungen durch Verkleben von Ventilen und Verstopfen von Leitungen aufgrund von prozeßbedingten Zwischenabkühlungen und/oder Temperaturlöchern vermieden werden.

5

35. Vorrichtung zur thermischen Behandlung gemäß Anspruch 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Reaktion in einem Rohrreaktor einfachster Bauart stattfinden läßt, daß keine großen Temperaturgradienten existieren, daß die thermische Beanspruchung des Materials gerade in der tangentialen Richtung der Rohre gering ist, die aus Sicherheitsgründen wegen der Temperaturgradienten den entscheidenden Sicherheitsspielraum benötigt.

15

36. Vorrichtung zur thermischen Behandlung gemäß Anspruch 1 bis 29 oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor von innen geheizt wird und dadurch einen geringeren Sicherheitsspielraum der tangentialen Beanspruchung bei hohem Druck benötigt.

20

37. Vorrichtung zur thermischen Behandlung gemäß Anspruch 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Reaktion in einem Reaktor unter geringerem Sicherheitsspielraum ablaufen lassen kann, weil das Reaktionsgemisch nur in untergeordnetem Maß Wasserstoff enthält und weil dadurch der Reaktor keiner besonderen Vorkehrungen gegen die Selbstentzündlichkeit von Wasserstoff bei der Entspannung gemäß dem negativen Joule-Thomson-Effekt bedarf.

30

38. Vorrichtung zur Aufwertung von Stoffen gemäß Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzstoffe durch Oxidation der Aufschlämmung in einem protischen Lösemittel aufgeheizt werden.

39. Vorrichtung zur Aufwertung von Stoffen gemäß Anspruch 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzstoffe (201) in Fig. 2 dadurch aufgeheizt werden, daß ein Teilstrom (202) mit Luft oder Sauerstoff oder einem oxidierenden Gas oder Abgas oxidiert wird, wobei aus Gründen der Instandhaltung der Außendurchmesser von Rohr (d2) kleiner als der Innendurchmesser von Rohr (d3) sein sollte.
40. Vorrichtung zur Aufwertung von Stoffen gemäß Anspruch 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsverhältnisse so gestaltet sind, daß Ablagerungen vermieden werden.
41. Vorrichtung zur Aufwertung von Stoffen gemäß Anspruch 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verringerung des vorgehaltenen Druckes bei erhöhter Temperatur das Rohr (203) in (Fig. 2) einem fließfähigen Stoff hoher Dichte steht.
42. Fließfähiger Stoff hoher Dichte gemäß Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß der fließfähige Stoff eine Aufschüttung, auch eines anorganischen Stoffes, eine Metallegierung und/oder eine organische Flüssigkeit oder eine Aufschlammung oder Aufschüttung dieser ist.  
(Beispielsweise Uranocen, Ferrocen oder Diphenylenoxid)
43. Vorrichtung und Verfahren zur Verarbeitung von Abfällen, dadurch gekennzeichnet,
- 43.1  
daß es vielseitig anpassungsfähig ist, so daß es ohne große Umstellungen neuen und neuartigen Einsatzstoffen angepaßt werden kann, daß sie sich auch noch gut für eine Politik, die durch inaktives Verwalten von Abfall bestimmt ist, eignet,
- 43.2

daß es den Übergang von einer Entsorgungswirtschaft zu einer  
Verwertungsgesellschaft möglich macht,

43.3

daß es die Verwirklichung der Ziele und der Struktur eines  
5 least waste planning nach Klober-Reinspark in Abfallwirt-  
schaft, Vol. 83, Seite 135 bis 169, insb. 146, ermöglicht.

10

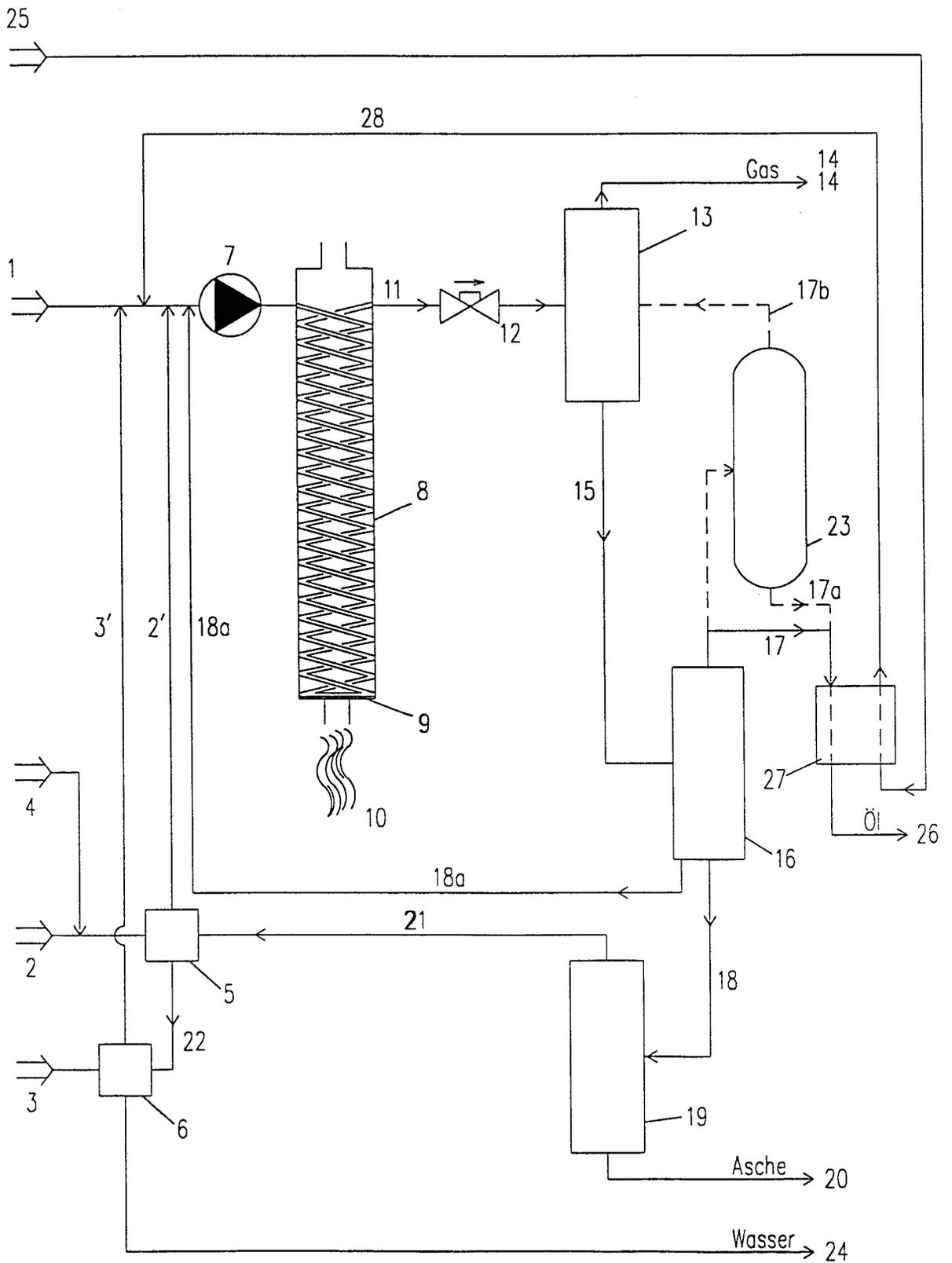
15

20

25

30

Fig. 1



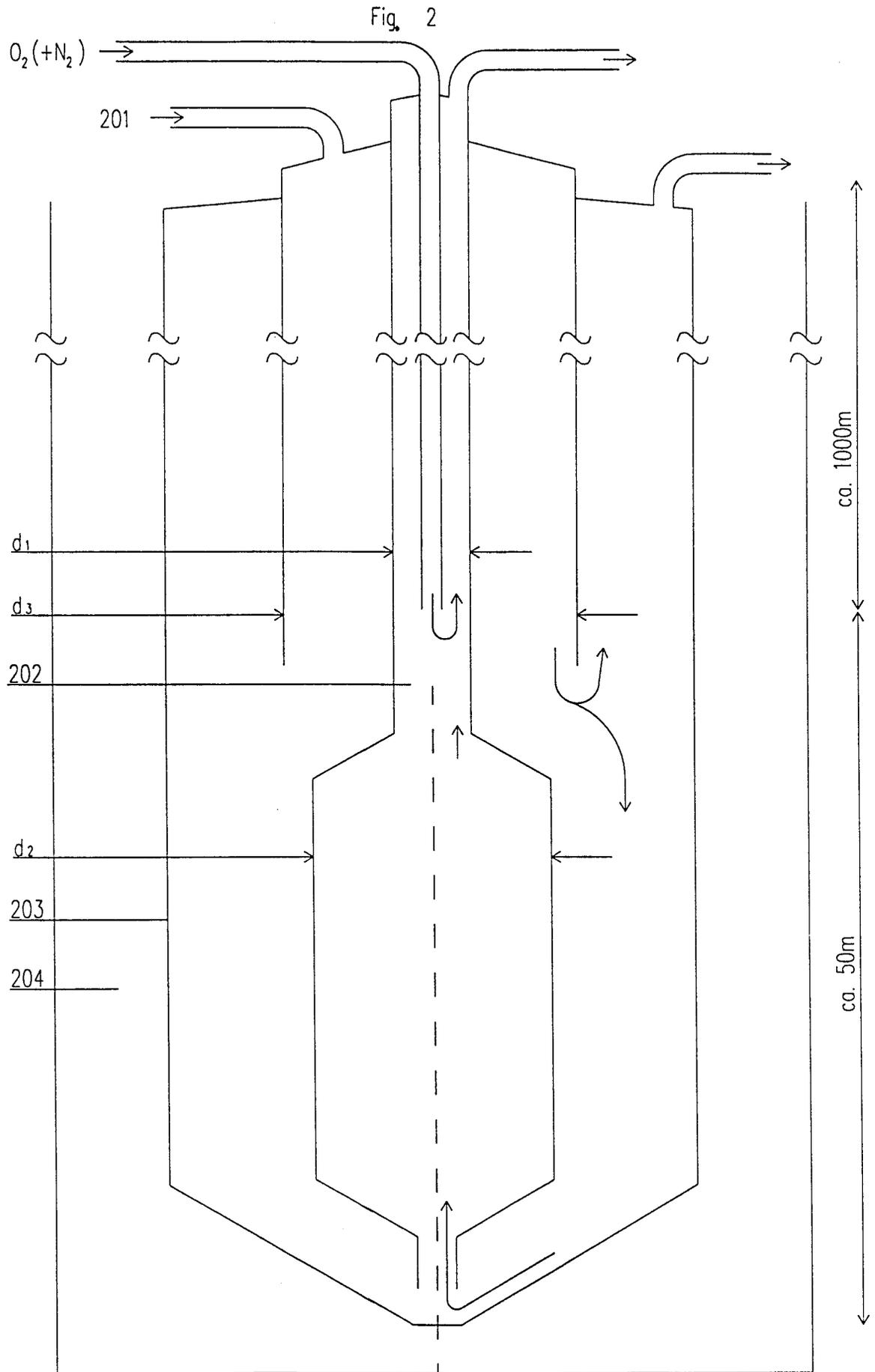
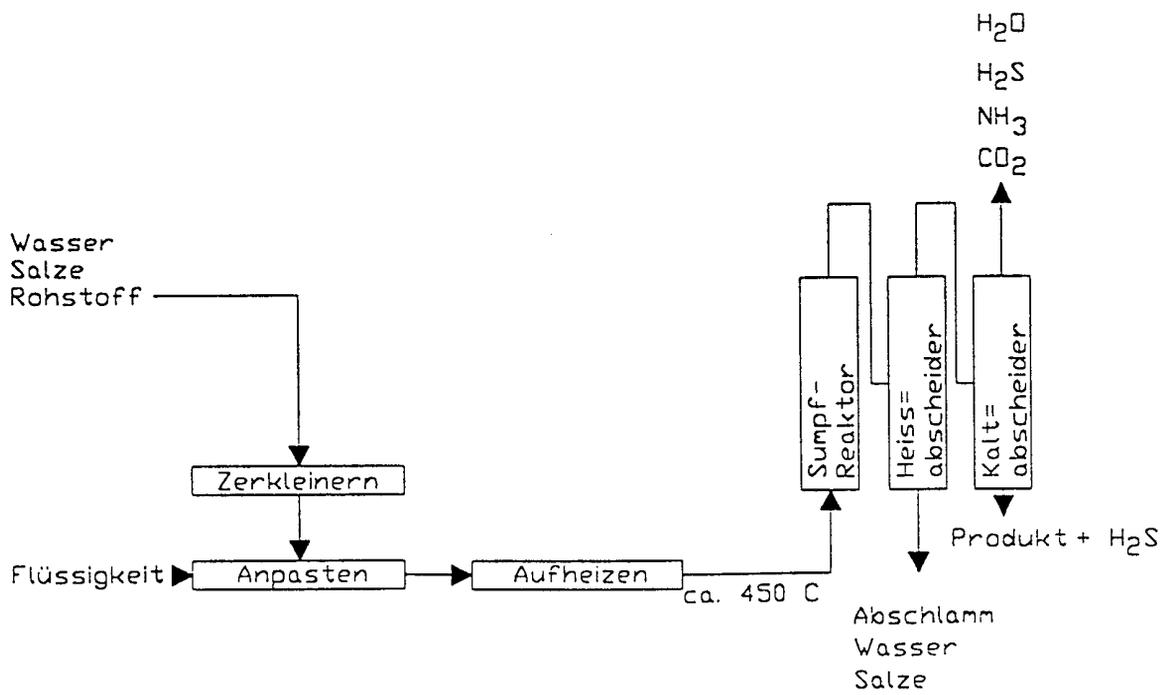
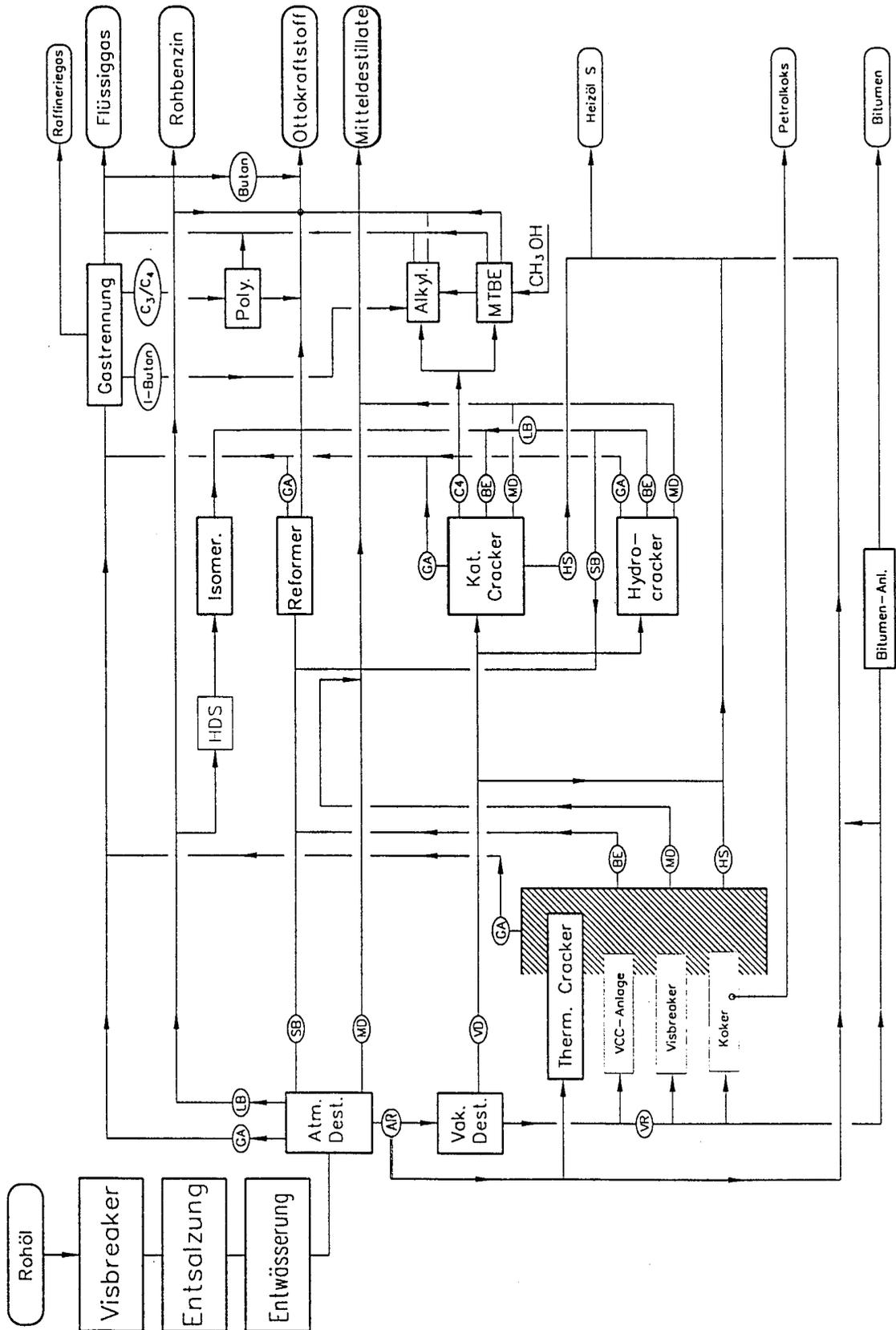


Fig. 3



Figur 4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No <b>PCT/EP 98/06101</b>
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C10B53/00 C02F11/18 B01J3/00 B01J8/00 C10M175/00  
 B09B3/00 C10G31/08

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 6 C02F C10B B01J C10M B09B C10G

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 291 698 A (UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLLEN) 23 November 1988 see claims ---	1
X	US 5 151 173 A (VAUGHN STEPHEN N ET AL) 29 September 1992 see claims; figures ---	1
X	US 4 005 005 A (MCCOLLUM JOHN D ET AL) 25 January 1977 see claims; figure ---	1
X	US 4 450 066 A (STONE JOHN B ET AL) 22 May 1984 see claims; figure ---	1
X	US 3 652 405 A (HESS ET AL.) 28 March 1972 see claims; figure ---	1
-/--		

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

° Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>10 February 1999</b>	Date of mailing of the international search report  <b>18.02.99</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>Meertens, J</b>
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/EP 98/06101

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 0 799 882 A (FINA RESEARCH) 8 October 1997 see claims	1
X	<p style="text-align: center;">---</p> US 4 775 460 A (RENO MARK E) 4 October 1988 see claims; figure	1
X	<p style="text-align: center;">---</p> US 5 248 413 A (STENCEL JOHN M ET AL) 28 September 1993 see claims; figure	1
X	<p style="text-align: center;">---</p> EP 0 478 528 A (KAMYR INC) 1 April 1992 see claims; figures	1
X	<p style="text-align: center;">---</p> DE 34 33 088 A (WISSING WILHELM) 3 October 1985 see claims	1
X	<p style="text-align: center;">---</p> US 2 520 186 A (VON PLATEN) 29 August 1950 see claims; figures	1
X	<p style="text-align: center;">---</p> US 4 579 562 A (TARMAN PAUL B ET AL) 1 April 1986 see claims; figure <p style="text-align: center;">-----</p>	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 7 EP 98/ 06101

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0291698	A	23-11-1988	DE 3713730 A AT 135734 T DD 275702 A DE 3855115 D GR 88300185 T	10-11-1988 15-04-1996 31-01-1990 25-04-1996 22-06-1989
US 5151173	A	29-09-1992	NONE	
US 4005005	A	25-01-1977	AU 8152875 A BE 829766 A BR 7503400 A CA 1040126 A DD 118112 A DE 2522313 A FR 2275545 A GB 1515872 A GB 1515871 A JP 1108090 C JP 51002702 A JP 56013752 B NL 7506072 A SU 1029830 A US 4151068 A ZA 7503184 A	02-12-1976 01-12-1975 25-05-1976 10-10-1978 12-02-1976 11-12-1975 16-01-1976 28-06-1978 28-06-1978 13-08-1982 10-01-1976 31-03-1981 02-12-1975 15-07-1983 24-04-1979 28-04-1976
US 4450066	A	22-05-1984	NONE	
US 3652405	A	28-03-1972	CA 954810 A GB 1300887 A	17-09-1974 20-12-1972
EP 0799882	A	08-10-1997	GB 2311789 A, B CA 2200525 A JP 10036861 A NO 971115 A SG 52934 A US 5730858 A	08-10-1997 01-10-1997 10-02-1998 02-10-1997 28-09-1998 24-03-1998
US 4775460	A	04-10-1988	NONE	
US 5248413	A	28-09-1993	NONE	
EP 0478528	A	01-04-1992	US 5171405 A AU 638332 B AU 7830491 A CA 2042630 A FI 914546 A JP 4247291 A	15-12-1992 24-06-1993 02-04-1992 28-03-1992 28-03-1992 03-09-1992
DE 3433088	A	03-10-1985	NONE	
US 2520186	A	29-08-1950	FR 899745 A GB 584671 A	
US 4579562	A	01-04-1986	NONE	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationale Aktenzeichen  
PCT/EP 98/06101

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C10B53/00 C02F11/18 B01J3/00 B01J8/00 C10M175/00  
 B09B3/00 C10G31/08

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 6 C02F C10B B01J C10M B09B C10G

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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 291 698 A (UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLLEN) 23. November 1988 siehe Ansprüche ----	1
X	US 5 151 173 A (VAUGHN STEPHEN N ET AL) 29. September 1992 siehe Ansprüche; Abbildungen ----	1
X	US 4 005 005 A (MCCOLLUM JOHN D ET AL) 25. Januar 1977 siehe Ansprüche; Abbildung ----	1
X	US 4 450 066 A (STONE JOHN B ET AL) 22. Mai 1984 siehe Ansprüche; Abbildung ----	1
X	US 3 652 405 A (HESS ET AL.) 28. März 1972 siehe Ansprüche; Abbildung ----	1
	-/--	

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Februar 1999	18.02.99

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  Meertens, J
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 0 799 882 A (FINA RESEARCH) 8. Oktober 1997 siehe Ansprüche ----	1
X	US 4 775 460 A (RENO MARK E) 4. Oktober 1988 siehe Ansprüche; Abbildung ----	1
X	US 5 248 413 A (STENCEL JOHN M ET AL) 28. September 1993 siehe Ansprüche; Abbildung ----	1
X	EP 0 478 528 A (KAMYR INC) 1. April 1992 siehe Ansprüche; Abbildungen ----	1
X	DE 34 33 088 A (WISSING WILHELM) 3. Oktober 1985 siehe Ansprüche ----	1
X	US 2 520 186 A (VON PLATEN) 29. August 1950 siehe Ansprüche; Abbildungen ----	1
X	US 4 579 562 A (TARMAN PAUL B ET AL) 1. April 1986 siehe Ansprüche; Abbildung -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/06101

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. **1-43**  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  

Die Patentansprüche, sowie ihre Abhängigkeit sind so unklar, dass zu diesem Zeitpunkt des Verfahrens keine vollständige Recherche möglich ist. Die Recherche wurde auf jenen Teil des Gegenstandes beschränkt, der aus den unklaren Patentansprüchen zu verstehen ist.
  
3.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  
  
\_\_\_\_\_

### Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen  
PCT/EP 98/06101

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0291698	A	23-11-1988	DE 3713730 A AT 135734 T DD 275702 A DE 3855115 D GR 88300185 T	10-11-1988 15-04-1996 31-01-1990 25-04-1996 22-06-1989
US 5151173	A	29-09-1992	KEINE	
US 4005005	A	25-01-1977	AU 8152875 A BE 829766 A BR 7503400 A CA 1040126 A DD 118112 A DE 2522313 A FR 2275545 A GB 1515872 A GB 1515871 A JP 1108090 C JP 51002702 A JP 56013752 B NL 7506072 A SU 1029830 A US 4151068 A ZA 7503184 A	02-12-1976 01-12-1975 25-05-1976 10-10-1978 12-02-1976 11-12-1975 16-01-1976 28-06-1978 28-06-1978 13-08-1982 10-01-1976 31-03-1981 02-12-1975 15-07-1983 24-04-1979 28-04-1976
US 4450066	A	22-05-1984	KEINE	
US 3652405	A	28-03-1972	CA 954810 A GB 1300887 A	17-09-1974 20-12-1972
EP 0799882	A	08-10-1997	GB 2311789 A,B CA 2200525 A JP 10036861 A NO 971115 A SG 52934 A US 5730858 A	08-10-1997 01-10-1997 10-02-1998 02-10-1997 28-09-1998 24-03-1998
US 4775460	A	04-10-1988	KEINE	
US 5248413	A	28-09-1993	KEINE	
EP 0478528	A	01-04-1992	US 5171405 A AU 638332 B AU 7830491 A CA 2042630 A FI 914546 A JP 4247291 A	15-12-1992 24-06-1993 02-04-1992 28-03-1992 28-03-1992 03-09-1992
DE 3433088	A	03-10-1985	KEINE	
US 2520186	A	29-08-1950	FR 899745 A GB 584671 A	
US 4579562	A	01-04-1986	KEINE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/06101

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

1 - 43

2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

The patent claims and their dependency are so unclear that no full search is possible at this stage of the procedure. The search was limited to the part of the subject matter which could be understood from the unclear patent claims.

3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.