



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2009 Patentblatt 2009/26

(51) Int Cl.:
C08J 11/18^(2006.01) C08J 11/10^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07024915.6**

(22) Anmeldetag: **21.12.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder:
• **Zafirov, Atanas**
8032 Zürich (CH)
• **Platonov, Vladimir**
8032 Zürich (CH)
• **Kleyn, Valeriy**
8032 Zürich (CH)
• **Mazurov, Dmitry**
1206 Genève (CH)
• **Lyubinin, Dmitry**
2012 Auvernier (CH)

(72) Erfinder:
• **Zafirov, Atanas**
8032 Zürich (CH)
• **Platonov, Vladimir**
8032 Zürich (CH)
• **Kleyn, Valeriy**
8032 Zürich (CH)
• **Mazurov, Dmitry**
1206 Genève (CH)
• **Lyubinin, Dmitry**
2012 Auvernier (CH)

(74) Vertreter: **Schaad, Balass, Menzl & Partner AG**
Dufourstrasse 101
Postfach
8034 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zur Gewinnung von Treibstoff**

(57) Verfahren zur Gewinnung von Treibstoff durch Abbau von organischem Material bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, wobei mindestens ein Teil des organischen Materials bei Reaktionstemperatur flüssig ist. Das organische Ausgangsmaterial wird bei einer

Temperatur von 250-500 °C und einem Druck von 3-10 MPa in Gegenwart eines Wasserstoffdonors, eines Reagens zur Übertragung von Wasserstoff und eines Isomerisierungs-Katalysators abgebaut, wobei die Oktanzahl des Abbauprodukts durch Isomerisierung erhöht wird.

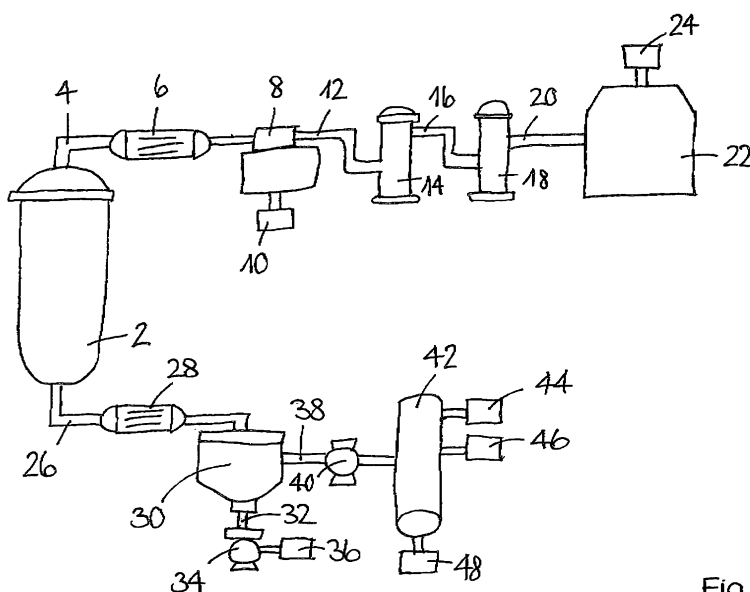


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Treibstoff aus organischem Material.

[0002] Heutzutage führt die Entsorgung von stetig ansteigenden Mengen von organischen Materialien, wie beispielsweise von Altreifen, zunehmend zu erheblichen Problemen. So wird zum Beispiel das weltweite Altreifenaufkommen auf 10 Mio. Tonnen pro Jahr geschätzt; mittelfristig muss mit 17 Mio. Tonnen pro Jahr gerechnet werden (Weltproduktion an Reifengummi im Jahr 2002).

[0003] Von den etwa 2.3 Mio. Tonnen Altreifen, die 2002 in Europa entsorgt wurden, wurden 42% in Zement-, Kraft- und Heizwerken verbrannt und 46% in Deponien gelagert. Bei den restlichen 12% oder 0.3 Mio. Tonnen Altreifen, die zum Teil exportiert wurden, ist die Art der Entsorgung unbekannt. In den USA wurden in den 1970er Jahren allein vor Florida etwa zwei Millionen Altreifen als "künstliches Riff" im Meer versenkt. Die aufwändige Bergung und Entsorgung dieser Altlasten wird voraussichtlich noch bis 2030 dauern und mehrere Millionen US-Dollar kosten. Florida ist nur die Spitze des Eisbergs: Auch vor Südastralien, Nord- und Süd-Carolina und Maryland, um nur ein paar Orte zu nennen, wurden Altreifen im Meer versenkt.

[0004] Seit 2006 ist die Deponierung von Altreifen in der Europäischen Union verboten. Zudem wurden die Emissionsgrenzwerte für die Verbrennung von Reifen verschärft. Die Entwicklung von alternativen Verfahren, die eine ökologische Verwertung von solchen organischen Materialien ermöglichen, ist deshalb von grosser Wichtigkeit.

[0005] Ein Autoreifen enthält in der Regel verschiedene Synthese- und Naturkautschuke, Industrieruss, Textilgewebe und Stahl, sowie Additive, wie zum Beispiel Wachse, Öle, Pigmente oder Antioxidantien. Da Reifengummi zu einem grossen Teil aus Kohlenwasserstoffen besteht, hat er einen hohen Brennwert. Diese Kohlenwasserstoffe liegen als Makromoleküle vor. Kautschuk-Mischungen, die zum Beispiel in der Reifen-Herstellung verwendet werden sollen, werden mit Hilfe von Schwefel-Verbindungen vulkanisiert und so elastisch gemacht.

[0006] Neben organischen Bestandteilen und Schwefel sind in den Reifen typischerweise Eisen und Zink, sowie Spuren von Magnesium, Kupfer, Blei, Kobalt und anderen Metallen enthalten. Die Schwefel- und Metallverbindungen führen bei einer Verbrennung oder Pyrolyse zu unerwünschten Nebenprodukten, die eine erhebliche Umweltbelastung darstellen.

[0007] Um Altreifen zumindest teilweise sinnvoll zu verwerten, wurde versucht, daraus mittels thermischer und katalytischer Verfahren Treibstoff herzustellen:

[0008] US 4,175,211 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von festen Plastikabfällen. Dabei werden die Plastikabfälle nach dem Entfernen von unlöslichen Feststoffen gemahlen, mit einem Petrol-Derivat versetzt und bei 65-370 °C behandelt. Durch katalytisches Cracken bei erhöhter Temperatur und anschliessende Destillation werden Benzin, Leicht- und Schweröl gewonnen.

[0009] Gemäss SU 1613455 werden gummihaltige Abfälle in Gegenwart von 10-80 wt% einer kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeit auf 290-380 °C erhitzt. Als Kohlenwasserstoff-Verbindung wird ein Teer-Derivat verwendet, das nicht mehr als 2.4-5.9 wt% Pyrobitumen enthalten darf. Der erforderliche niedrige Pyrobitumen-Gehalt kann nur durch mehrfaches Extrahieren des Teers vor dessen Einsatz erreicht werden.

[0010] RU 2109770 und RU 2110535 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Treibstoff und chemischen Rohmaterialien aus gummihaltigen Abfällen. Dabei werden die gummihaltigen Abfälle bei 270-420 °C und 1-6 MPa in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysators verflüssigt ("thermofluidizing"). Als Katalysator dient Titanhydrid oder eine Seltenerdmetall-Verbindung. Als Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel werden entweder Alkylbenzole (RU 2110535) oder ein Abfallprodukt aus der synthetischen Gummiherstellung (RU 2109770) verwendet.

[0011] RU 2167168 beschreibt ein Verfahren zur Verarbeitung von polymeren Industrie- und Haushaltsabfällen zur Herstellung von chemischen Rohmaterialien und Treibstoff. Dabei werden die Abfälle mit Alkylbenzol(en) und einem metallischen Katalysator versetzt und bei > 270 °C und einem Druck von > 6 MPa verflüssigt. Anschliessende Destillation liefert die gewünschten Produkte. Die leichtflüchtigen Stoffe mit einem Siedepunkt von ≤ 210 °C werden in einem nächsten Verarbeitungs-Zyklus wiederverwertet.

[0012] RU 2156270 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von gummihaltigen Industrie- und Haushaltsabfällen. Die gummihaltigen Abfälle werden bei 220-360 °C und 1-3 MPa einer thermokatalytischen Liquifizierung ("liquefaction") in Gegenwart eines Wasserstoffdonors, eines Initiators und eines Katalysators unterzogen. Als Wasserstoffdonor dienen Alkylbenzole, und als Initiator organische und anorganische Iodide.

[0013] RU 2275397 beschreibt ein sehr ähnliches Verfahren wie RU 2156270, bei dem zusätzlich zum Alkylbenzol Tetralin oder Gasöl mit einer Siedetemperatur von 230-280 °C als Wasserstoffdonor eingesetzt wird.

[0014] RU 2272826 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von gummihaltigen und anderen organischen Industrie- und Haushaltsabfällen zur Herstellung von Treibstoffen und chemischen Rohmaterialien. Die Abfälle werden einer thermokatalytischen Fluidisierung ("thermocatalytic fluidization") bei 200-320 °C und 1-3 MPa in Gegenwart eines Wasserstoffdonor-Gemisches und eines organometallischen Katalysators unterzogen. Das Wasserstoffdonor-Gemisch enthält Alkylbenzole sowie Tetralin oder Gasöl mit einer Siedetemperatur von 230-280 °C. Als Katalysator werden metallorganische Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Molybdän-, Titan- und/oder Eisensalze verwendet.

[0015] Alle beschriebenen Verfahren sind wirtschaftlich unbefriedigend, da sie einen grossen Energiebedarf haben und/oder hohe Lösungsmittelkosten verursachen. Der hohe Energie- und Lösungsmittelbedarf ist auch umwelttechnisch unerwünscht. Ausserdem ist problematisch, dass bei diesen Verfahren schwefel- und metallhaltige Nebenprodukte entstehen. Und nicht zuletzt ist die Qualität der Produkte aufgrund ihrer niedrigen Oktanzahl unbefriedigend.

[0016] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein wirtschaftlich und ökologisch vorteilhafteres Verfahren zur Herstellung von Treibstoff aus organischen Materialien bereitzustellen. Insbesondere sollen qualitativ hochstehendere Treibstoffe, eine niedrigere Umweltbelastung und tiefere Herstellungskosten erreicht werden.

[0017] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1 gelöst. Weitere bevorzugte Ausführungsformen werden in den abhängigen Ansprüchen beansprucht.

[0018] Im erfindungsgemässen Verfahren wird durch Abbau von organischem Material bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck Treibstoff gewonnen. Dabei wird das organische Ausgangsmaterial, von dem mindestens ein Teil bei Reaktionstemperatur flüssig ist, in Gegenwart eines Wasserstoffdonors, eines Reagens' zur Übertragung von Wasserstoff und eines Isomerisierungs-Katalysators abgebaut, wobei die Oktanzahl des Abbauprodukts durch Isomerisierung erhöht wird. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von 250-500 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 320-420 °C, und bei einem Druck von 3-10 MPa, vorzugsweise bei einem Druck von 3-5 MPa durchgeführt.

[0019] Als organisches Ausgangsmaterial im erfindungsgemässen Verfahren dienen synthetische und natürliche Materialien, die Kohlenwasserstoffe enthalten oder daraus bestehen. Insbesondere dient das erfindungsgemässe Verfahren zur nutzbringenden und energiesparenden Entsorgung solcher Materialien. Es können beispielsweise Reifen aller Art, insbesondere Altreifen, Reifenschläuche und sonstige Reifenkomponenten, Produkte aus der Erdöldestillation, sowie Materialien, die Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polyisobutylen, Neopren, Polyamid, Nylon und/oder Polyester enthalten, eingesetzt werden. Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens treten grundsätzlich bei all diesen Materialien in Erscheinung, sollen aber im Folgenden jeweils anhand der Verwertung der besonders problematischen Altreifen verdeutlicht werden.

[0020] Die organischen Materialien, die im erfindungsgemässen Verfahren zur Gewinnung von Treibstoff verwendet werden, müssen einen niedrigen Wassergehalt aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Wassergehalt der organischen Materialien 55 wt%. Falls nötig können die organischen Materialien vor der Verwendung getrocknet werden, zum Beispiel mittels heisser Luft. Die Wärme zum Erwärmen der Luft kann dabei beispielsweise aus dem erfindungsgemässen Verfahren stammen.

[0021] Es wird vermutet, dass beim erfindungsgemässen Verfahren die Moleküle des organischen Ausgangsmaterials zunächst in einem radikalischen Prozess zu kürzeren, linearen Alkyl-Radikalen abgebaut werden. Durch Übertragung von Wasserstoff von einem Wasserstoffdonoren auf die Alkyl-Radikale werden letztere hydriert und in lineare Alkane (n-Alkane) umgewandelt. Ein Wasserstoffdonor wird zugegeben, vorzugsweise sogar dann, wenn das organische Ausgangsmaterial oder eine Komponenten davon ein Wasserstoffdonor ist.

[0022] Zudem wird das erfindungsgemässe Verfahren in Gegenwart eines Reagens zur Übertragung von Wasserstoff durchgeführt. Es wird vermutet, dass der Wasserstoff in Form von Wasserstoff-Radikalen auf die Alkyl-Radikale übertragen wird.

[0023] Für einen qualitativ hochstehenden Treibstoff ist eine hohe Klopffestigkeit unerlässlich. Gemische von linearen Kohlenwasserstoff-Verbindungen weisen aber eine niedrige Oktanzahl und damit eine tiefe Klopffestigkeit auf. Im erfindungsgemässen Verfahren werden die linearen Alkane in Gegenwart des Isomerisierungs-Katalysators zu verzweigten Alkanen (iso-Alkanen) isomerisiert. Es wird vermutet, dass die katalytische Isomerisierung auf einem ionischen Mechanismus basiert. Durch die Isomerisierung wird die Oktanzahl der Produkte signifikant erhöht. Als Beispiel: Bei der Isomerisierung von reinen n-Alkanen (Oktanzahl 0) werden im erfindungsgemässen Verfahren etwa 50-60% iso-Alkane (Oktanzahl ca. 80-100) und 40-50% n-Alkane gebildet.

[0024] Durch Kombination eines Reagens' zur Übertragung von Wasserstoff und eines Isomerisierungs-Katalysators werden qualitativ hochstehende Treibstoffe gewonnen.

[0025] Im erfindungsgemässen Verfahren wird in einem Reaktor ein Produkt-Gemisch gewonnen, das zur Verwertung aufgetrennt wird. Das Produkt-Gemisch enthält im Allgemeinen verschiedene leichtflüchtigen Komponenten, zum Beispiel Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethylen, Benzin, CO₂ oder Ammoniak, und höher siedende Komponenten, zum Beispiel Kerosin oder Diesel. Ausserdem fallen je nach Ausgangsmaterialien verschiedene Feststoffe an, zum Beispiel Kohlenstoff.

[0026] Die leichtflüchtigen Komponenten liegen aufgrund der hohen Temperatur im Reaktor als Gas vor und werden abgeleitet. Nach einer ersten Kühlstufe wird aus dem Gas Benzin ausgeschieden. Die Wärme aus der ersten Kühlstufe wird in den Reaktor zurückgeleitet. Die Komponenten, die nach der ersten Kühlstufe gasförmig vorliegen, werden vorzugsweise gereinigt. Das gereinigte Gas, das zu einem grossen Teil aus Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen besteht, wird zur Wärmergewinnung verbrannt. Die Wärme, die bei der Verbrennung gewonnen wird, wird insbesondere zur Einstellung der erhöhten Temperatur im Reaktor eingesetzt.

[0027] Nach dem Ableiten der leichtflüchtigen Komponenten verbleiben im Reaktor höher siedende Komponenten und Feststoffe. Die Feststoffe werden von den höher siedenden Komponenten getrennt, zum Beispiel mittels Sedimen-

tation und/oder Zentrifugieren.

[0028] Aus den höher siedenden Komponenten wird durch Rektifikation, vorzugsweise mit Wasserdampf, Kerosin und/ oder Diesel gewonnen.

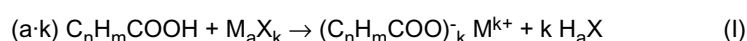
[0029] Der Feststoff-Anteil besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff und dient der Herstellung von Kohlenstoff mit technischem Reinheitsgrad. Der technische Kohlenstoff kann zum Beispiel als Füllstoff in der Reifen-Herstellung eingesetzt werden. Alternativ kann der technische Kohlenstoff vor einer weiteren Verwertung gereinigt werden, beispielsweise mit Benzin. Der gereinigte technische Kohlenstoff kann zum Beispiel für die Herstellung von Kohlefasern verwendet werden.

[0030] Als Isomerisierungs-Katalysator wird im erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise eine organometallische Verbindung der allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei $n = 10-25$ ist, $m = 21-51$, $k = 2-8$ und M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe von B, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, und Zn.

[0031] Der Isomerisierungs-Katalysator wird anhand der dem Fachmann wohlbekannten Standardreaktion nach der Reaktionsgleichung (I) hergestellt:



[0032] Dabei ist $n = 10-25$, $m = 21-51$, $k = 2-8$, $a = 1-2$, M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe von B, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, und Zn, und X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe von F, Cl, Br, I und SO_4 . Die Herstellung des Isomerisierungs-Katalysators erfolgt üblicherweise unter wasserfreien Bedingungen, um eine Hydrolyse von Edukten und/oder Produkten zu verhindern. Das Metallsalz (M_aX_k) ist so zu wählen, dass es unter den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung des Isomerisierungs-Katalysators löslich ist.

[0033] Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Katalysatoren löst sich der erfindungsgemässe Isomerisierungs-Katalysator unter den Verfahrens-Bedingungen vollständig. Das Verfahren basiert also auf einer homogenen Katalyse.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Isomerisierungs-Katalysator eine organometallische Verbindung der allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei M ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe von B, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, und Zn.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform wird Aluminiumstearat als Isomerisierungs-Katalysator eingesetzt.

[0036] Als Reagens zur Übertragung von Wasserstoff wird vorzugsweise ein metallisches oder metallorganisches Reagens eingesetzt. Das oder die darin enthaltenen Metalle oder Metallionen weisen p-, d- und/oder f-Orbitale auf. Es können beispielsweise Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink-, Aluminium-, Molybdän- und/oder Vanadium-haltige Reagentien eingesetzt werden. Es wird vermutet, dass aus dem metallorganischen Reagens unter den Reaktionsbedingungen mindestens teilweise das freie Metall gebildet wird.

[0037] Vorzugsweise wird als Reagens zur Übertragung von Wasserstoff ein Metallocen und/oder Oxalat eingesetzt. Typischerweise wird das Metallocen in einer Menge von 0.5-2.0 wt% und das Oxalat in einer Menge von 0.5-4.0 wt% eingesetzt.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Metallocen Ferrocen eingesetzt. Vorzugsweise wird als Oxalat Nickeloxalat eingesetzt.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als organische Materialien Mazut, Altreifen, Teile davon, und/ oder Gasöl mit einer Siedetemperatur von 230-340 °C, vorzugsweise 230-280 °C, eingesetzt.

[0040] Als Mazut (Schweröl) bezeichnet man den Destillationsrückstand mit einem Siedepunkt > 340 °C, der bei der Verarbeitung von Erdöl anfällt. Es handelt sich dabei also um ein "Abfallprodukt" der Erdölindustrie, das weiterverarbeitet werden muss, zum Beispiel durch Cracken. Das Cracken von Mazut liefert jedoch minderwertige Produkte mit niedriger Oktanzahl. Durch den Einsatz von Mazut im erfindungsgemässen Verfahren werden die enthaltenen hochsiedenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen in qualitativ hochstehenden Treibstoff mit hoher Oktanzahl umgewandelt. Mazut kann allein oder in Kombination mit anderen Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

[0041] Das Ausgangsmaterial Mazut enthält auch solche Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die im erfindungsgemässen Verfahren als Wasserstoffdonoren wirken können. Die Bestandteile von Mazut werden im Laufe des Verfahrens zumindest teilweise in Treibstoff umgewandelt. Der Anteil von Mazut, der nicht umgewandelt wird, kann erneut als organisches Ausgangsmaterial eingesetzt und so recycelt werden.

[0042] Aufgrund des hohen Schwefel-Gehalts von Mazut - je nach Herkunft bis zu 5% - ist die Verarbeitung und stoffliche Verwertung von Mazut problematisch: Viele in ähnlichen Prozessen übliche Katalysatoren werden durch

Schwefel vergiftet. Durch die Verwendung des erfindungsgemässen Isomerisierungs-Katalysators wird dieses Problem gelöst. Ausserdem ist die erfindungsgemässe Verwertung von Mazut auch umwelttechnisch vorteilhaft, da der Schwefel durch den Isomerisierungs-Katalysator gebunden wird.

[0043] Falls Altreifen eingesetzt werden, werden vorzugsweise ganze Reifen eingesetzt. Zudem muss bei der Verwendung von Altreifen oder Teilen davon mindestens ein zusätzliches organisches Material, das bei Reaktionstemperatur flüssig ist, eingesetzt werden. Die Verwendung von Altreifen oder Teilen davon im erfindungsgemässen Verfahren erlaubt eine ökonomisch und ökologisch vorteilhafte und sinnvolle Verwertung von Altreifen, und damit die Lösung des damit verbundenen Umweltproblems: Aus einem problematischen Ausschussmaterial wird qualitativ hochstehender Treibstoff gewonnen, und die dabei entstehenden Nebenprodukte können technisch, ökologisch und wirtschaftlich sinnvoll verwertet werden.

[0044] Der Schwefel-Gehalt von Altreifen wird auf etwa 1-1.5 wt% geschätzt. Viele in den Verfahren des Stands der Technik eingesetzte Katalysatoren werden durch Schwefel vergiftet. Deshalb sind Materialien, die Schwefel enthalten, als Ausgangsmaterialien für katalytische Verfahren üblicherweise unerwünscht. Der im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte Isomerisierungs-Katalysator hingegen behält seine katalytische Aktivität selbst in Gegenwart von Schwefel. Und nicht nur das: Durch den Einsatz des Isomerisierungs-Katalysators in einer homogenen Katalyse gelangt im erfindungsgemässen Verfahren der grösste Teil des Schwefels nicht in die leichtflüchtige Phase, wodurch eine Freisetzung über Abgase verhindert wird.

[0045] Falls Altreifen oder Teile davon in Kombination mit Mazut und/oder Gasöl verwendet werden, beträgt das Massenverhältnis von Reifen oder Reifenteilen zu Mazut und/oder Gasöl vorzugsweise 1:2 bis 1:4. Es ist aber auch denkbar, dass ein grösserer Überschuss an Mazut und/oder Gasöl eingesetzt wird.

[0046] Im Weiteren kann Gasöl mit einer Siedetemperatur von 230-340 °C, vorzugsweise 230-280 °C, allein oder in Kombination mit weiteren Substanzen als organisches Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Im Gasöl sind typischerweise cyclische (Naphthene) und acyclische (Paraffine) Kohlenwasserstoffe enthalten. Die genaue Zusammensetzung (Anteile und Molekülmasse der einzelnen Komponenten) variiert in Abhängigkeit der Herkunft des Erdöls.

[0047] Die im Gasöl enthaltenen Naphthene können im erfindungsgemässen Verfahren zumindest teilweise die Funktion des Wasserstoffdonors übernehmen. Bei erhöhter Temperatur werden C-H-Bindungen von Naphthenen homolytisch gespalten. Die so entstandenen Wasserstoff-Radikale werden dann auf die Alkyl-Radikale übertragen. Da die C-H-Dissoziationsenergie bei Naphthenen tiefer ist als bei den bisher eingesetzten Alkylbenzolen, kann die Spaltung der C-H-Bindungen schon bei einer niedrigeren Temperatur bewirkt werden. Dadurch können die anfängliche Temperatur, der Druck und die Dauer des Verfahrens gesenkt werden, was zu einer Senkung der Kosten führt.

[0048] Vorzugsweise wird der Isomerisierungs-Katalysator mindestens in einer Menge eingesetzt, die die quantitative Entfernung des Schwefels aus den eingesetzten organischen Materialien erlaubt. Zu diesem Zweck wird der Gesamt Schwefel-Gehalt aller Ausgangsmaterialien bestimmt und anhand dessen die Katalysator-Menge berechnet. Vorzugsweise wird der Isomerisierungs-Katalysator im Vergleich zum Schwefel in einem Überschuss eingesetzt, zum Beispiel in einem Überschuss von 10-30%, gegebenenfalls in einem grösseren Überschuss.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform wird mindestens eine polycyclische Kohlenwasserstoff-Verbindung als Wasserstoffdonor eingesetzt. Vorzugsweise weist die polycyclische Kohlenwasserstoff-Verbindung sowohl einen aromatischen als auch einen zumindest teilweise gesättigten Ring auf. Insbesondere wird das erfindungsgemässe Verfahren in Gegenwart von Tetralin als Wasserstoffdonor durchgeführt, vorzugsweise in Gegenwart von 2-10 wt% Tetralin. Tetralin gibt bereits bei Temperaturen ab ca. 200 °C radikalischen Wasserstoff ab.

[0050] Dabei entsteht Naphthalin, das aufgrund seiner hohen Oktanzahl zu einer besseren Produktqualität beiträgt.

[0051] Die genauen Verfahrensbedingungen müssen den Ausgangsmaterialien und den gewünschten Produkten angepasst werden. Die dazu standardmässig durchgeführten Vorversuche sind dem Fachmann bestens bekannt.

[0052] Die Erfindung wird anhand der angefügten Figuren weiter illustriert.

[0053] Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von Treibstoff; und

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Reinigung von technischem Kohlenstoff.

[0054] Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines erfindungsgemässen Verfahrens. In einem Reaktor 2 wird aus einem organischen Material, zum Beispiel aus Altreifen, Treibstoff gewonnen. Zu diesem Zweck werden die Altreifen in Gegenwart von bei Reaktionstemperatur flüssigen organischen Materialien, zum Beispiel Mazut, eines Wasserstoffdonors, zum Beispiel Tetralin, eines Reagens' zur Übertragung von Wasserstoff, zum Beispiel Ferrocen und/oder Nikkeloxalat, und eines Isomerisierungs-Katalysators bei einer Temperatur von 320-500 °C und einem Druck von 3-10 MPa umgesetzt.

[0055] Die leichtflüchtigen Komponenten werden über eine Leitung 4 in gasförmigem Zustand in einen ersten Wärmetauscher 6 geleitet. Im Wärmetauscher 6 werden sie vorzugsweise auf Raumtemperatur abgekühlt und das dabei

entstehende Kondensat 10 in einem Kondensationsraum 8 gesammelt. Das Kondensat 10 besteht je nach Temperatur hauptsächlich aus Benzin.

[0056] Die bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten werden über eine Leitung 12 in einen ersten Wäscher 14 geleitet. Im ersten Wäscher 14 wird Ammoniak mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure aus den gasförmigen Komponenten entfernt. Der von Ammoniak befreite Gasstrom wird über eine Leitung 16 in einen zweiten Wäscher 18 geleitet. Im zweiten Wäscher 18 wird CO₂ mit Hilfe einer wässrigen Calciumhydroxid-Lösung aus dem Gasstrom entfernt. Ausserdem werden hier auch Spuren von Schwefelwasserstoff entfernt. Das gereinigte Gas, das hauptsächlich Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen enthält, wird über eine Leitung 20 in einen Verbrennungsofen 22 eingeleitet, wo es verbrannt wird. Die dabei entstehende Wärme 24 wird vorzugsweise dazu benutzt, den Reaktor 2 und dessen Inhalt zu erwärmen.

[0057] Die nicht gasförmigen Komponenten werden über eine Leitung 26 aus dem Reaktor 2 abgeleitet. Nach dem Abkühlen in einem zweiten Wärmetauscher 28 werden feste und flüssige Komponenten in einer Einrichtung 30 voneinander getrennt.

[0058] Die Feststoffe werden über eine Leitung 32 in eine erste Zentrifuge 34 geleitet, wo feste und flüssige Bestandteile in einer zweiten Stufe getrennt werden. Als Produkt wird technischer Kohlenstoff 36 gewonnen.

[0059] Die flüssigen Komponenten werden über eine Leitung 38 in eine zweite Zentrifuge 40 geleitet und von Feststoffresten befreit. Die gereinigte Flüssigkeit wird in einer oder mehreren Rektifikations-Kolonnen 42 rektifiziert. Dabei werden die Treibstoffe Kerosin 44 und Diesel 46 gewonnen. Als Rektifikations-Rückstand bleibt Mazut 48 zurück, das recycelt und wiederum als organisches Ausgangsmaterial im Reaktor 2 eingesetzt werden kann.

[0060] Figur 2 zeigt rein schematisch ein Verfahren zur Reinigung von technischem Kohlenstoff, der zum Beispiel in einem erfindungsgemässen Verfahren gewonnen wurde. Der technische Kohlenstoff wird in einem Behälter 50 mit Benzin, das zum Beispiel als Produkt 10 in einem erfindungsgemässen Verfahren gewonnen wurde, aufgeschlämmt. Das Kohlenstoff-Benzin-Gemisch wird in einem dritten Wärmetauscher 52 abgekühlt und in einem Sedimentationsgefäss 54 in feste und flüssige Bestandteile getrennt. Die festen Bestandteile werden in einer dritten Zentrifuge 56 von Flüssigkeits-Resten befreit. Als Produkt wird gereinigter technischer Kohlenstoff 58 gewonnen, der zum Beispiel für die Herstellung von Kohlefasern verwendet werden kann.

[0061] Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele weiter ausgeführt werden:

Beispiel 1

[0062] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 900 g Mazut M40 während 80 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 833 g (92.5%) Flüssigkeit. Die beobachteten Verluste (7.5%) lassen sich hauptsächlich auf gasförmige Produkte zurückführen.

[0063] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 7.55% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≤ 180 °C, 42.07% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C und 50.38% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≥ 340 °C.

[0064] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC (High Performance Liquid Chromatography) analysiert und ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	28.35%
iso-Alkane	24.15%
Naphthene	20.87%
aromatische Kohlenwasserstoffe	9.42%
Olefine	7.12%

[0065] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 69.7.

Beispiel 2

[0066] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke und 400 g Mazut M40 während 80 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 425 g (85.0%) Flüssigkeit.

[0067] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 12.5% einer ersten Fraktion mit

EP 2 072 565 A1

einer siedetemperatur ≤ 180 °C, 48.70% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C und 38.8% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≥ 340 °C.

[0068] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	24.52%
iso-Alkane	25.83%
Naphthene	21.75%
aromatische Kohlenwasserstoffe	10.35%
Olefine	6.63%

[0069] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 71.5.

Beispiel 3

[0070] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Mazut M40, 5.0 g (0.5 wt% Ni) Nickeloxalat und 65 g (0.5 wt% Al) Aluminiumstearat während 80 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 460 g (80.6%) Flüssigkeit.

[0071] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 17.91% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≤ 180 °C, 63.71% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C und 18.32% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≥ 340 °C.

[0072] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	21.22%
iso-Alkane	27.83%
Naphthene	23.45%
aromatische Kohlenwasserstoffe	11.82%

[0073] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 88.9.

Beispiel 4

[0074] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Mazut M40, 10.0 g (1.0 wt% Ni) Nickeloxalat und 130 g (1.0 wt% Al) Aluminiumstearat während 80 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 542 g (84.7%) Flüssigkeit.

[0075] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 22.5% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≤ 180 °C, 60.8% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C und 16.7% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≥ 340 °C.

[0076] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

[0077] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 92.1.

Tabelle 4

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	19.55%
iso-Alkane	25.60%
Naphthene	25.32%

EP 2 072 565 A1

(fortgesetzt)

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
aromatische Kohlenwasserstoffe	13.95%
Olefine	4.15%

Beispiel 5

[0078] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Mazut M40 und 13.3 g (1.0 wt% Fe) Ferrocen während 80 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 413.2 g (80.5%) Flüssigkeit.

[0079] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 14.2% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≤ 180 °C, 59.7% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C und 26.1% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≥ 340 °C.

[0080] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	25.83%
iso-Alkane	21.22%
Naphthene	19.80%
aromatische Kohlenwasserstoffe	8.35%
Olefine	7.73%

[0081] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 82.3.

Beispiel 6

[0082] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Mazut M40, 10.0 g Nickeloxalat und 130 g Aluminiumstearat während 120 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 503 g (78.6%) Flüssigkeit.

[0083] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 17.55% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≤ 180 °C, 56.65% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C und 25.80% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≥ 340 °C.

[0084] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	20.93%
iso-Alkane	24.25%
Naphthene	23.91%
aromatische Kohlenwasserstoffe	15.25%
Olefine	4.83%

[0085] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 84.6.

Beispiel 7

[0086] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Mazut M40, 10.0 g Nickeloxalat und 130 g Aluminiumstearat während 80 min auf 380 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 544.6 g (85.1%) Flüssigkeit.

EP 2 072 565 A1

[0087] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 18.75% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur $\leq 180^\circ\text{C}$, 61.42% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von $180\text{--}340^\circ\text{C}$ und 19.83% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur $\geq 340^\circ\text{C}$.

[0088] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	20.93%
iso-Alkane	23.75%
Naphthene	23.90%
aromatische Kohlenwasserstoffe	11.87%
Olefine	4.75%

[0089] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 84.7.

Beispiel 8

[0090] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Gasöl ($230\text{--}340^\circ\text{C}$ -Fraktion), 5.0 g Nickeloxalat und 65.0 g Aluminiumstearat während 80 min auf 380°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 466.8 g (81.9%) Flüssigkeit.

[0091] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 15.91% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur $\leq 180^\circ\text{C}$, 68.49% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von $180\text{--}340^\circ\text{C}$ und 15.60% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur $\geq 340^\circ\text{C}$,

[0092] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	24.30%
iso-Alkane	24.85%
Naphthene	16.53%
aromatische Kohlenwasserstoffe	4.96%
Olefine	7.35%

[0093] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 75.6.

Beispiel 9

[0094] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 100 g Altreifen-Stücke, 400 g Gasöl ($230\text{--}340^\circ\text{C}$ -Fraktion) und 5.0 g Nickeloxalat während 80 min auf 400°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 426.7 g (84.5%) Flüssigkeit.

[0095] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 13.42% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur $\leq 180^\circ\text{C}$, 69.75% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von $180\text{--}340^\circ\text{C}$ und 16.83% einer dritten Fraktion mit einer Siedetemperatur $\geq 340^\circ\text{C}$.

[0096] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	25.97%
iso-Alkane	25.79%

(fortgesetzt)

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
Naphthene	18.36%
aromatische Kohlenwasserstoffe	6.35%
Olefine	7.68%

[0097] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 74.1.

Beispiel 10

[0098] In einem sich drehenden Autoklaven mit einem Volumen von 2 l werden 900 g Gasöl (230-340 °C-Fraktion) während 80 min auf 400 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven befinden sich im Autoklaven 812 g (90.2%) Flüssigkeit.

[0099] Aus der Flüssigkeit werden durch Rektifikation drei Fraktionen gewonnen: 25.5% einer ersten Fraktion mit einer Siedetemperatur ≤ 180 °C und 64.5% einer zweiten Fraktion mit einer Siedetemperatur von 180-340 °C.

[0100] Die Zusammensetzung der ersten Fraktion wird mittels HPLC analysiert und ist in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Zusammensetzung der ersten Fraktion	
n-Alkane	14.35%
iso-Alkane	26.73%
Naphthene	18.15%
aromatische Kohlenwasserstoffe	28.35%
Olefine	3.17%

[0101] Die anhand der Zusammensetzung rechnerisch ermittelte Oktanzahl dieser Fraktion beträgt 91.6.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Treibstoff durch Abbau von organischem Material bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Material, von dem mindestens ein Teil bei Reaktionstemperatur flüssig ist, bei einer Temperatur von 250-500 °C und einem Druck von 3-10 MPa in Gegenwart eines Wasserstoffdonors, eines Reagens zur Übertragung von Wasserstoff und eines Isomerisierungs-Katalysators abgebaut wird, wobei die Oktanzahl des Abbauprodukts durch Isomerisierung erhöht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Isomerisierungs-Katalysator eine organometallische Verbindung der Formel



wobei $n = 10-25$ ist, $m = 21-51$, $k = 2-8$ und M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe von B, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, und Zn, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Isomerisierungs-Katalysator eine organometallische Verbindung der Formel



wobei M ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe von B, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, und Zn, verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Isomerisierungs-Katalysator Aluminiumstearat eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein metallisches oder metallorganisches Reagens zur Übertragung von Wasserstoff eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reagens zur Übertragung von Wasserstoff ein Metallocen und/oder ein Oxalat eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metallocen Ferrocen eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Oxalat Nickeloxalat eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als organisches Material Mazut, Altreifen, Teile davon und/oder Gasöl mit einer Siedetemperatur von 230-280 °C eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Isomerisierungs-Katalysator mindestens in einer Menge eingesetzt wird, die die quantitative Entfernung des Schwefels aus den eingesetzten Materialien erlaubt.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Wasserstoffdonor mindestens eine polycyclische Kohlenwasserstoff-Verbindung, die sowohl einen aromatischen als auch einen zumindest teilweise gesättigten Ring aufweist, insbesondere Tetralin, eingesetzt wird.

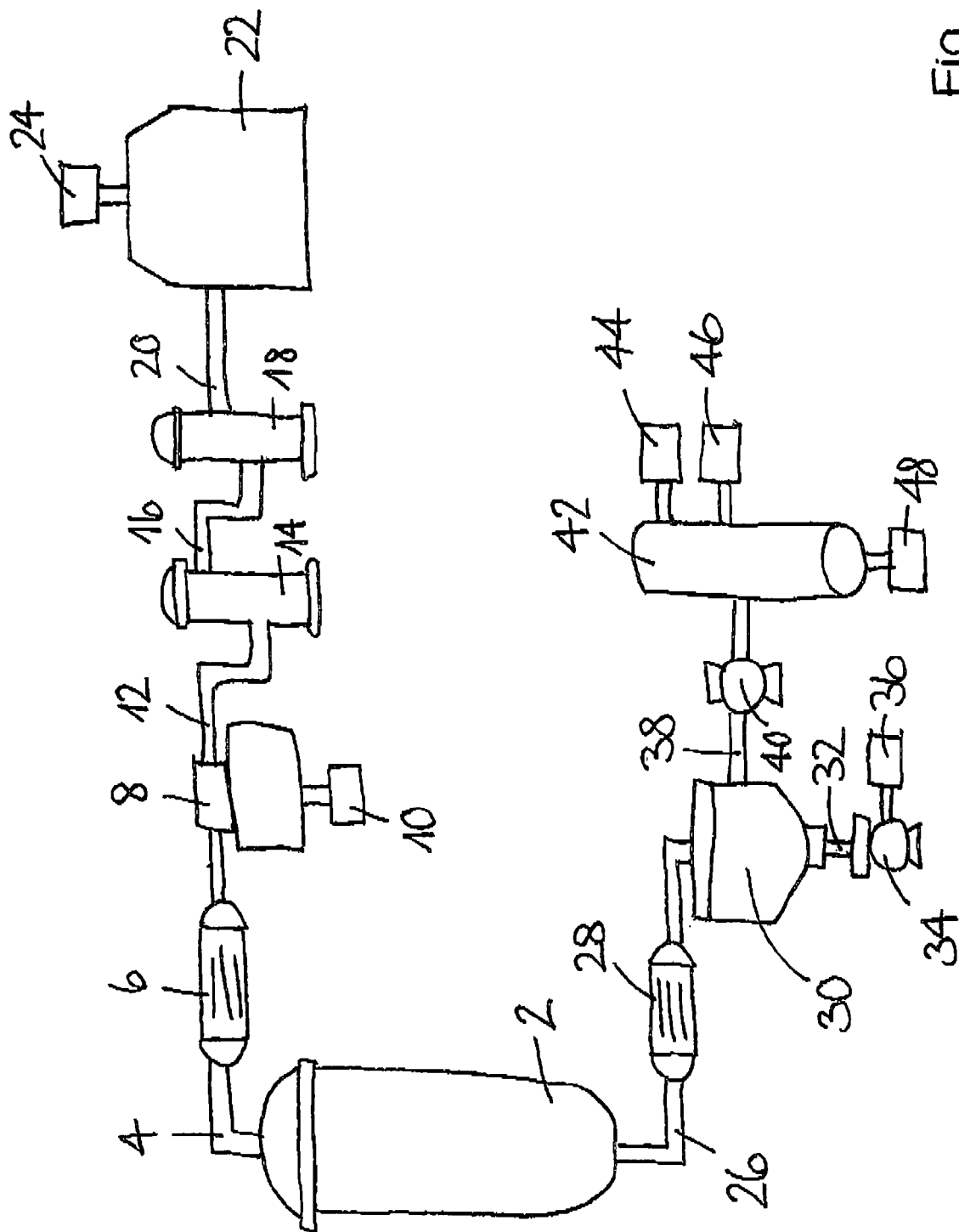


Fig. 1

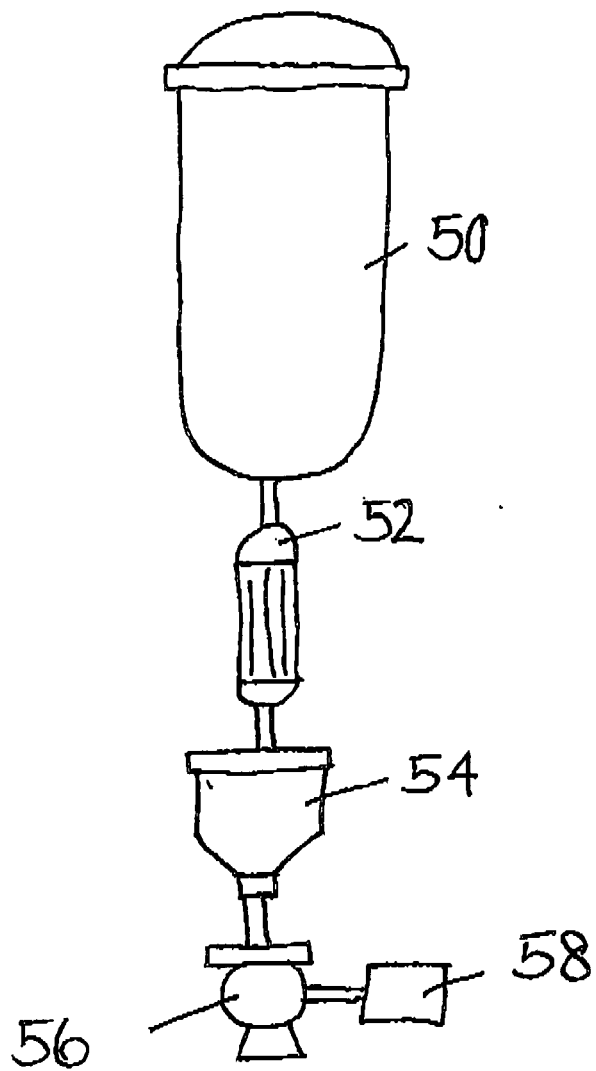


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 02 4915

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,A	WO 2006/096085 A (OBSHESTVO S OGRANICHENNOY OTV [RU]; PLATONOV VLADIMIR VLADIMIROVIC [R]) 14. September 2006 (2006-09-14) * Ansprüche; Beispiele * -----	1	INV. C08J11/18 C08J11/10
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. Juni 2008	Prüfer Devriese, Karel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 02 4915

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

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

04-06-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006096085 A	14-09-2006	RU 2275397 C1	27-04-2006

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4175211 A [0008]
- SU 1613455 [0009]
- RU 2109770 [0010] [0010]
- RU 2110535 [0010] [0010]
- RU 2167168 [0011]
- RU 2156270 [0012] [0013]
- RU 2275397 [0013]
- RU 2272826 [0014]