



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B01J 20/34, B01D 53/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/18671 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Dezember 1991 (12.12.91)
---	-----------	---

<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE91/00416</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1991 (22.05.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 16 899.9 25. Mai 1990 (25.05.90) DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: KLEINERMANN, Karl [DE/DE]; Panoramastraße 43, D-6917 Schönau 2 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITT, Michael [DE/DE]; Max-Joseph-Straße 33, D-6800 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ZAHN, Roland, G.; Im Speitel 102, D-7500 Karlsruhe 41 (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
--	---

(54) Title: PROCESS FOR PROCESSING SOLID PARTICLES CONTAINING TOXIC CHEMICALS

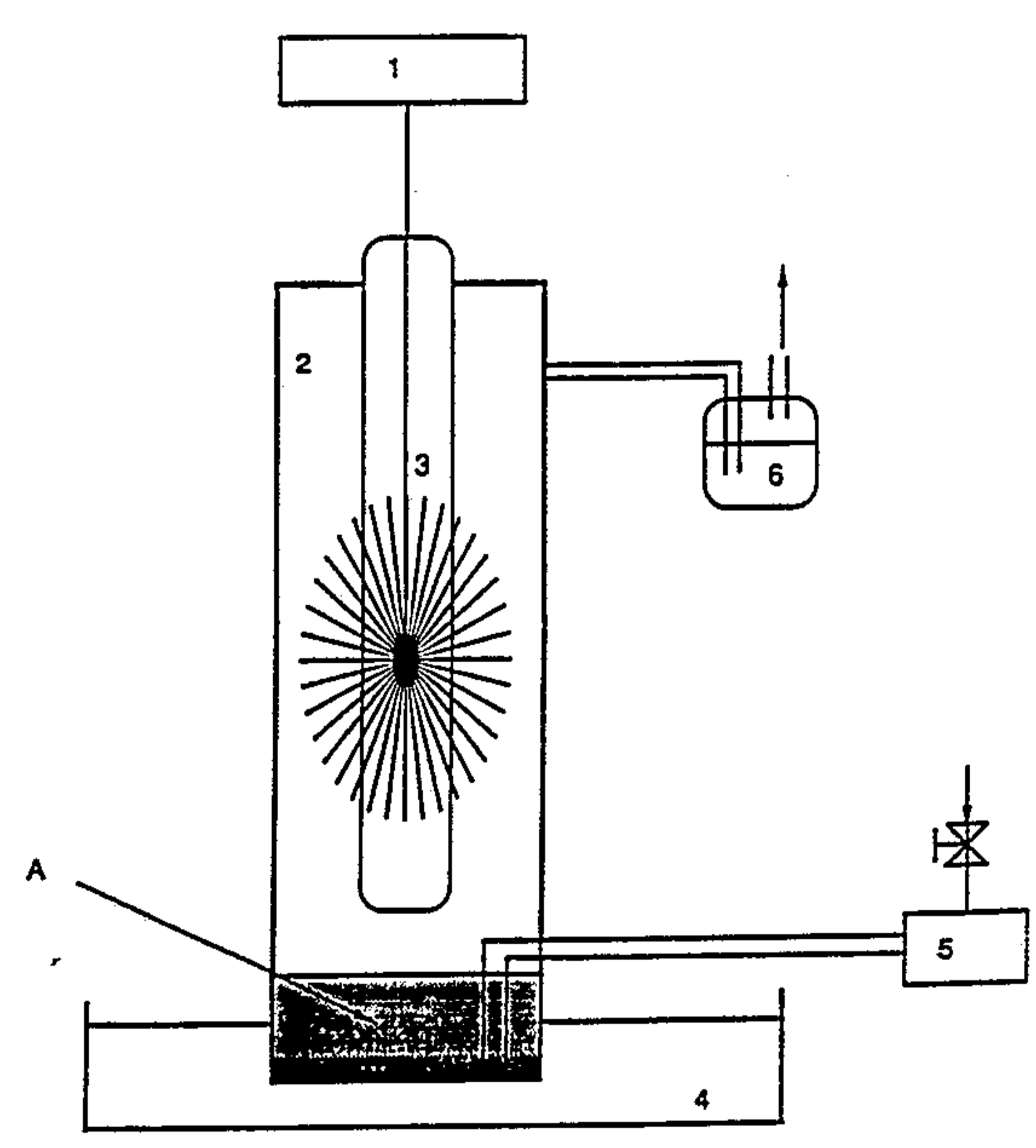
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON SCHADSTOFFBELADENEN FESTKÖRPERPARTIKELN

(57) Abstract

In order to process solid particles containing toxic chemicals, in particular to remove toxic materials, such as chlorinated hydrocarbons, aromatic organic compounds and dioxins, adsorbed on the solid particles, the invention proposes that the particles be exposed to high-energy UV radiation. This process gives a high toxin-decomposition rate and can be used equally well for large and small amounts of particles.

(57) Zusammenfassung

Zur Behandlung von schadstoffbeladenen Festkörperpartikeln, insbesondere zur Entfernung von an den Festkörperpartikeln adsorbierten Schadstoffen wie zum Beispiel chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Dioxinen, wird vorgeschlagen, die Festkörperpartikel mit energiereicher UV-Strahlung zu beaufschlagen. Damit steht ein Verfahren zur Behandlung von schadstoffbeladenen Festkörperpartikeln zur Verfügung, das eine hohe Abbaurate der Schadstoffanteile erbringt, und das gleichermaßen für große und kleine Mengen von Festkörperpartikeln einsetzbar ist.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Verfahren zur Behandlung von schadstoffbeladenen
Festkörperpartikeln

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren
zur Behandlung von schadstoffbeladenen Festkörperparti-
5 keln, insbesondere zur Entfernung von an den Festkörper-
partikeln adsorbierten Schadstoffen, wie zum Beispiel
chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Dioxinen.

Die Emissionen organischer Schadstoffe, insbesondere
halogenierter Kohlenwasserstoffe, kondensierter Aromaten
10 und Dioxine bereiten zunehmend human- und ökotechnische
Probleme. Die technischen Maßnahmen zu ihrer Abscheidung
und Zerstörung gestalten sich bislang schwierig und
aufwendig.

Herkömmliche Verfahren sind für die Entfernung von
15 an Festkörperpartikeln haftenden Schadstoffen weit-
gehend unbefriedigend und lassen sich grundsätzlich
in zwei Verfahrensgruppen zusammenfassen, und zwar
in "Abtrennung der Schadstoffe" und in "Zerstörung
durch physikalisch/chemische/biologische Verfahren".

20 Abtrennung von Schadstoffen

Zur Abtrennung von Schadstoffen aus Abluftströmen sind
verschiedene Verfahren bekannt, von denen die Aktiv-
kohle- und die Elektrofilter-Technik am weitesten ver-
breitet sind. Dabei werden die abzureinigenden Volumen-

ströme durch die Filter geleitet; nach deren Sättigung aufgrund von Adsorption muß die mit Schadstoffen belastete Filtersubstanz oft auf Sondermülldeponien endgelagert werden. Dabei wird die Schadstoffproblematik letztendlich nur verlagert.

Zerstörung von Schadstoffen

In vielen Fällen ist eine thermische Nachverbrennung von schadstoffbelasteten Festkörperpartikeln das Verfahren der Wahl, da damit die Schadstoffe in harmloses Kohlendioxid und Wasser sowie auswaschbaren Chlorwasserstoff überführt werden können. Hier muß allerdings ein Brennstoff zugegeben oder auf eine andere Weise Energie zugeführt werden, was oft ein unwirtschaftliches und Ressourcen verschwendendes Verfahren ist.

Die thermische oder katalytische Verbrennung ist aufwendig und insbesondere für kleinere Emittenten wie chemische Reinigungen, Druckereien und andere Industriebetriebe, die mit organischen Lösungsmitteln und Aktivkohlefiltern arbeiten, unpraktikabel. Hier ist eine aufwendige Rauchgaswäsche nötig und es treten öfter Korrosionsprobleme in den Anlagen, sowie Vergiftungen eines eventuellen Katalysators auf.

Biologische Verfahren zum Abbau von Schadstoffen an Festkörperpartikeln eignen sich nur bei einer konstanten und einfachen Schadstoffbelastung, sowie insbesondere zur Reduzierung beziehungsweise Beseitigung von Geruchsbelästigungen. Halogenierte Kohlenwasserstoffe werden von Mikroorganismen in der Regel nur sehr langsam abgebaut und eignen sich deshalb nicht zur technischen Umsetzung.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Behandlung von schadstoffbeladenen Festkörperpartikeln anzugeben, das als Alternativlösung zu den bekannten, vorstehend gewürdigten Verfahren zu betrachten ist, und das einerseits eine deutliche Verbesserung im Hinblick auf die Abbaurate des Schadstoffanteils erbringt und das andererseits bezüglich der praktischen Anwendbarkeit keinen nennenswerten Beschränkungen unterliegt.

10 Die genannte Aufgabe wird im Prinzip dadurch gelöst, daß die Festkörperpartikel mit energiereicher UV-Strahlung beaufschlagt werden.

In vorteilhafter weiterer Ausgestaltung werden die Festkörperpartikel vor der UV-Oxidation mit Ozon oder Wasserstoffperoxid beaufschlagt, wodurch letztlich die Anwendbarkeit des als UV-Oxidation bezeichneten Grundverfahrens auch für solche an Festkörperpartikeln adsorbierte Schadstoffe möglich wird, die im Prinzip kein UV-Licht absorbieren. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades ist vorgesehen, die Festkörperpartikel aufgewirbelt in einem Luftstrom einem Reaktorraum zuzuführen (Anspruch 3). Um dabei auch schwerere Festkörperpartikel zu erfassen, d.h. am Absetzen im Reaktorraum zu hindern, wird dieser Reaktorraum partiell, vorzugsweise im Bodenbereich mit einer Ultraschallquelle gekoppelt (Anspruch 4).

Bei der UV-Oxidation von Schadstoffen in mit Festkörperpartikeln beladenen Abluftströmen handelt es sich um ein physikalisch/chemisches Verfahren zur Zerstörung der Schadstoffe. Dabei werden diese Schadstoffe bei

Umgebungstemperatur und Normaldruck in Luft durch eine UV-photolytisch initiierte Radikal(ketten)reaktion oxydativ abgebaut. Hierzu werden die Festkörperpartikel der abzureinigenden Abluftströme mit UV-Lampen geeigneter Leistung und spektraler Verteilung bestrahlt. Die Reaktionsführung und Parametereinstellung muß daraufhin optimiert werden, daß als Endprodukte nur ungefährliche Stoffe wie Chlorwasserstoff, Kohlendioxid und Wasser entstehen. Saure Endprodukte wie zum Beispiel Chlorwasserstoff (HCl) werden dann durch eine konventionelle Naßwäsche entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist letztlich im Gegensatz zu den anderen bekannten Verfahren apparativ weniger aufwendig und kann sich über on-line-Gasanalytik und über die Messung der UV-Absorption selbst regulieren.

Eine Erhöhung der Abbaueffizienz wird dabei - wie bereits erwähnt - durch zum Beispiel hochreaktive OH-Radikale aus der Photolyse von zugesetztem Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder von $O(^1D)$ aus Ozon erreicht. Schwerflüchtige polycyclische aromatische (PAK) und chlorierte (CKW) Kohlenwasserstoffe, Furane und Dioxine, die im wesentlichen an Abluftstaubpartikeln beziehungsweise an Aktivkohle haften, werden durch UV-Bestrahlung der in einem Luftstrom aufgewirbelten Partikel beziehungsweise in situ in dem Abluftstrom abgereinigt.

Global betrachtet leistet das erfindungsgemäße Verfahren somit einen wesentlichen Beitrag zum Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoff-

fen wie Benzol, Toluol und Xylol (BTX), polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB), Dioxinen und Furanen. Die UV-Oxidation von an Festkörperpartikeln haftenden Schadstoffen ist bei Zugabe von Ozon ein für diese Substanzklassen universell anwendbares Verfahren, das auch unter instabilen oder diskontinuierlichen Betriebsbedingungen als berührungsfreie Methode gute Ergebnisse liefert.

Ingesamt erweist sich die UV-Oxidation dort als von Vorteil, wo sich eine Rückgewinnung des Filteradsorbats nicht lohnt, wo komplexe Gemische von adsorbierten Schadstoffen vorliegen, wo sich schnell ändernde Betriebsbedingungen herrschen oder in-situ Abbau berührungsfrei erfolgen muß. Das Schadstoffproblem wird dabei nicht - wie beim Stand der Technik - verlagert. Die genannten Bedingungen treten zum Beispiel in Schloten von Heizkraftwerken und Müllverbrennungsanlagen auf, in denen Flugasche zum Teil erheblich schadstoffbelastet ist und nach ihrer Abscheidung aufwendig endgelagert werden müßte. In vielen Filtersystemen der Chemie und Lösungsmittel verarbeitenden Industrie lohnt sich eine Rückgewinnung der an den Filterpartikeln haftenden Lösungsmittel- oder Schadstoffmoleküle nicht oder ist nicht möglich.

Gemäß den bisherigen Untersuchungen und Erkenntnissen treten bei der UV-Oxidation nur wenig Nebenprodukte auf, die zu dem besser biologisch abbaubar sind. Die Mineralisation festkörpergebundener Schadstoffe führt letztlich zu nicht oder wenig toxischen Abbauprodukten, wie Wasser, Kohlendioxid und Chlorschwefelwasserstoff, der dann durch Wäsche mit verdünnter Natronlauge aus dem anfallenden Restgas entfernt werden kann.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren soll im folgenden anhand der in der Zeichnung dargestellten Apparatur nochmals erläutert werden:

5 In der in der Fig. dargestellten Apparatur wird die mit einer definierten Menge an Schadstoff beladene Aktivkohle A in einem über einen Massendurchflußregler 5 einem Versuchsreaktor 2 zugeführten Luftstrom verwirbelt und gleichzeitig mit UV-Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe 3 bestrahlt, die vom Zündspannungsgerät 10 1 gezündet wird. Der Versuchsreaktor 2 hat ein Volumen von 1,2 l, das effektive bestrahlte Volumen beträgt 150 ml, bei einer Bogenlänge von 4 cm der Entladungslampe. Die verwendete Quecksilber-Hochdrucklampe 3 hat eine Ausgangsleistung von 150 W.

15 Die bestrahlte Aktivkohle A wurde nach Beendigung des Versuchs aus dem Versuchsreaktor 2 mit 3 ml/g Schwefelkohlenstoff extrahiert und mittels eines Gaschromatographen analysiert. Um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch in die Abluft austretenden abgedampften Schadstoff zu verhindern, wurde die Abluft in einem CS₂-Wäscher 6 extrahiert und analysiert.

25 Mit Perchlorethylen beladene Aktivkohle wurde auf diese Weise bestrahlt, wobei Abbauraten von über 90 % erreicht wurden. Diese Abbauraten beziehen sich auf die Menge der untersuchten Substanz nach der Bestrahlung im Vergleich zur unbestrahlten Probe. Hier bietet sich Benzol an, das bei den hier untersuchten Verweilzeiten von unter 10 Sekunden praktisch nicht abgebaut wird. Wird mit Benzol beladene Aktivkohle im Luftstrom verwirbelt und unter gleichen Bedingungen wie oben beschrieben 30 etwa 10 Minuten bestrahlt, so wird etwa 40 % des adsorbierten Benzols abgebaut. Bei Zugabe von Ozon erfolgt eine noch effizientere Oxidation aufgrund der Photo-Dissoziation von O₃ zu O₂ und elektronisch angeregten

Sauerstoffatomen $O(^1D)$ nach Anregung der Hartley-Bande bei 250 nm durch die Quecksilberlampe. Die $O(^1D)$ -Atome oxidieren (chlorierte) Kohlenwasserstoffe extrem effizient und reagieren nahezu bei jedem Stoß. Für Benzol an Aktivkohle wird bei 10 Minuten Bestrahlungszeit, 150 W Lampenintensität und $\approx 1\%$ O_3 eine Abbaurate von über 90 % erreicht. Die O_3 -Konzentration wurde absolut über UV-Absorption bei 250 nm gemessen.

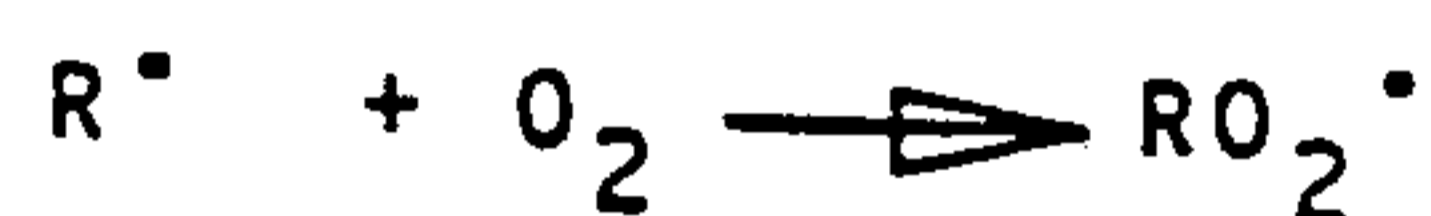
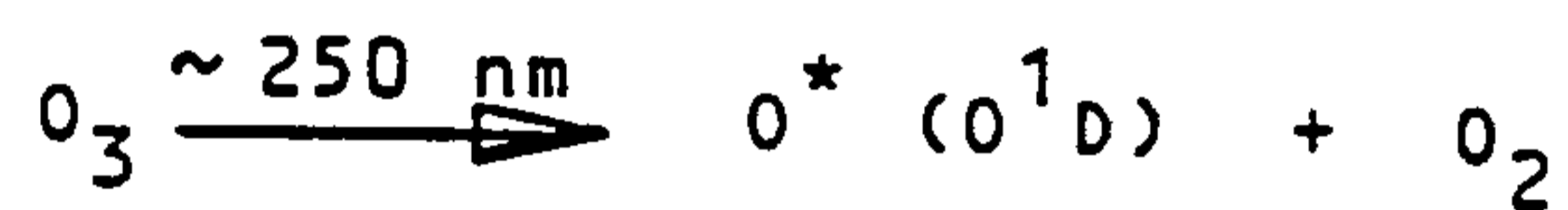
Auch chlorierte Aromaten, wie etwa Chlorbenzol oder Chlornaphtalin zeigen ähnliche Abbauraten bei den beschriebenen Verweilzeiten. Die Versuche zeigen auch, daß bei höheren Lampenintensitäten kürzere Verweilzeiten erreichbar sind.

Um mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch schwerere Festkörperpartikel behandeln zu können, ist der Versuchsreaktor 2 in ein Ultraschallbad 4 gestellt. Damit wird verhindert, daß diese schwereren Festkörperpartikel gegebenenfalls am Boden des Versuchsreaktors 2 anbacken.

Die Wirbelschicht-UV-Oxidation von an Festkörperoberflächen adsorbierten Schadstoffen stellt im Vergleich zu herkömmlichen Methoden eine deutliche Verbesserung dar. Einerseits kann der Schadstoffabbau, zum Beispiel in Schloten von Müllverbrennungsanlagen oder Heizkraftwerken in situ erfolgen, so daß eine kostspielige Endlagerung der Filterstäbe als Sondermüll, und somit eine bloße Verlagerung des Schadstoffproblems entfällt. Andererseits kann das Verfahren verwendet werden, um schadstoffbelastete Aktivkohlefilter, wie sie zum Beispiel in Perchlorethylen und BTX (Benzol, Toluol, Xylol) verarbeitenden Betrieben auftreten, zu entgiften.

Bei der hier beschriebenen Methode handelt es sich um ein physikalisch-chemisches Verfahren, das bei Umgebungstemperatur genauso angewandt werden kann wie bei höheren Temperaturen und im allgemeinen bei Atmosphärendruck arbeitet.

Der physikalisch/chemische Prozeß selbst spielt sich dabei wie folgt ab:



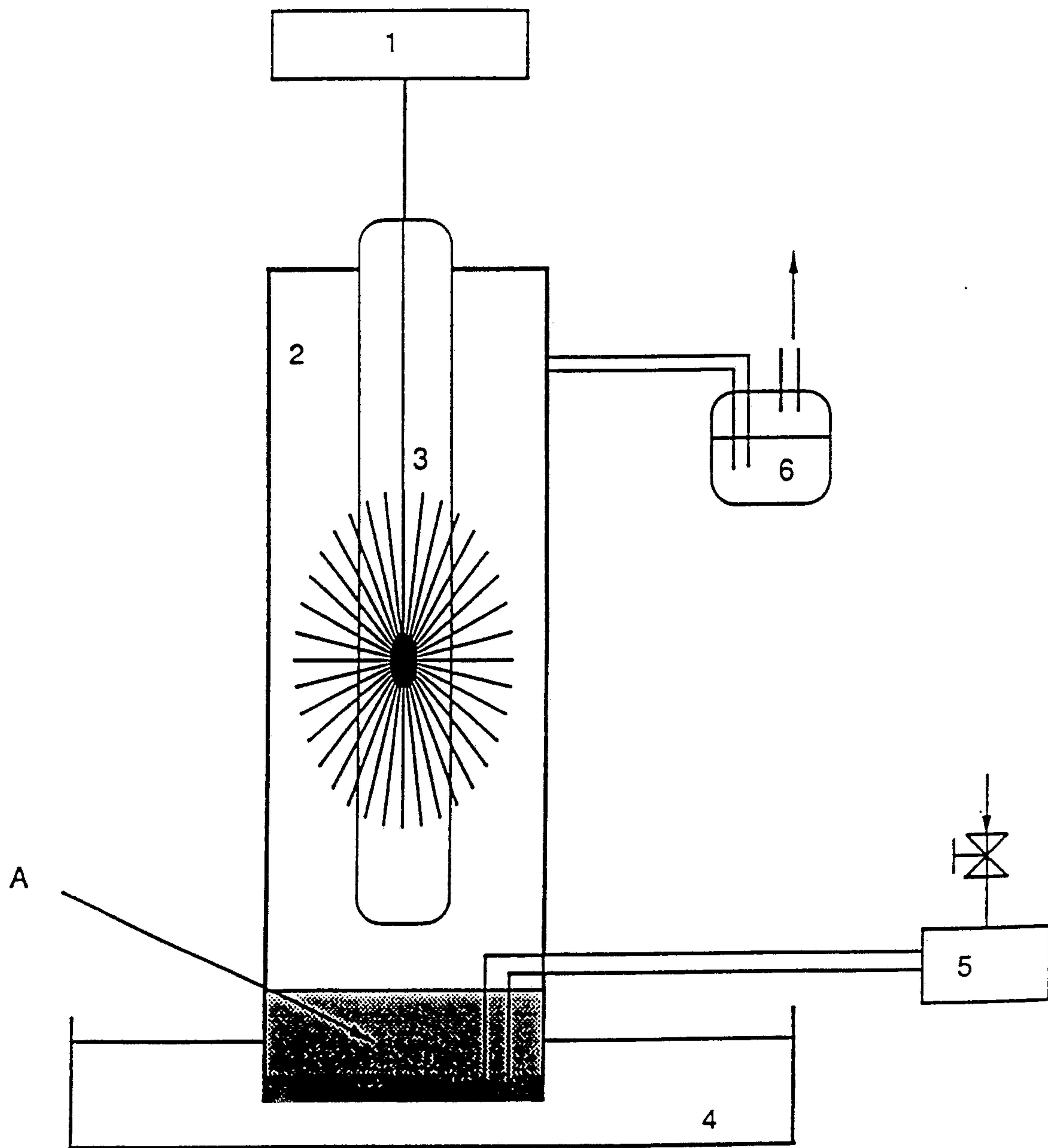
Es bildet sich vermutlich eine Radikalkettenreaktion aus, da mehr Radikale durch die Reaktionen entstehen als eingesetzt wurden. Die weitere Oxidation bis zur Mineralisierung zu H_2O , CO_2 und HCl sind noch nicht im Detail bekannt. Bei Substanzen wie Perchlorethylen, die das Lampenlicht genügend absorbieren, erfolgt der oxydative Abbau auch ohne Zugabe von Ozon durch photolytische C-Cl-Spaltung, Anlagerung von O_2 an die C=C-Doppelbindung des entstandenen CKW-Radikals, Ringschluß und Dioxetanspaltung. In Gegenwart von H_2O erfolgt Hydrolyse der gebildeten Fragmente zu CO_2 und HCl .

Es zeigte sich, daß man durch Trocknung der Festkörperpartikel durch die man eine Erhöhung der Zahl der aktiven Oberflächenplätze und damit der reaktionsfähigen Moleküle erhält, die Abbaueffizienz deutlich verbessert.

5 Dies zeigt, daß die photooxidative Mineralisierung von an Festkörperpartikeln adsorbierten Schadstoffen im wesentlichen an der Oberfläche und nicht in der Gasphase stattfindet.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zur Behandlung von schadstoffbeladenen Festkörperpartikeln, insbesondere zur Entfernung von an den Festkörperpartikeln adsorbierten Schadstoffen wie zum Beispiel chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Dioxinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörperpartikel mit energiereicher UV-Strahlung beaufschlagt werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörperpartikel vor der UV-Oxidation mit Ozon oder Wasserstoffperoxid beaufschlagt werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörperpartikel mittels eines Luftstroms aufgewirbelt einem Reaktorraum zugeleitet und hier mit energiereicher UV-Strahlung bestrahlt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 2, zur Behandlung schwerer und am Reaktorraum anhaftender Festkörperpartikel, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktorraum zumindest partiell mit Ultraschallwellen beaufschlagt wird.
- 25



Ersatzblatt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/DE 91/00416**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl. ⁵ B 01 J 20/34 B 01 D 53/02				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int. Cl. ⁵	B 01 J			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	Patent Abstracts of Japan, volume 11, No. 30 (C-400)[2477], 29 January 1987, & JP-A-61 200 837 (EBARA) 5 September 1986, see abstract --	1		
A	GB-A-2 021 548 (BBC BROWN BOVERI) 5 December 1979 --			
A	US-A-4 793 931 (STEVENS) 27 December 1988, see column 8, line 65 - column 10, line 45 --	1,2		
A	US-A-4 612 178 (LALANCETTE) 16 September 1986 --			
A	DE-B-1 021 836 (KALI-CHEMIE) 2 January 1958 --			
P,X	US-A-4 981 650 (BROWN) 1st January 1991, see columns 4-6; claims 1-4 -----	1		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <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> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <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</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>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <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</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>"&" document member of the same patent family</p>
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <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</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>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
22 July 1991 (22.07.91)	17 September 1991 (17.09.91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
European Patent Office				

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

DE 9100416
SA 47415

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/09/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

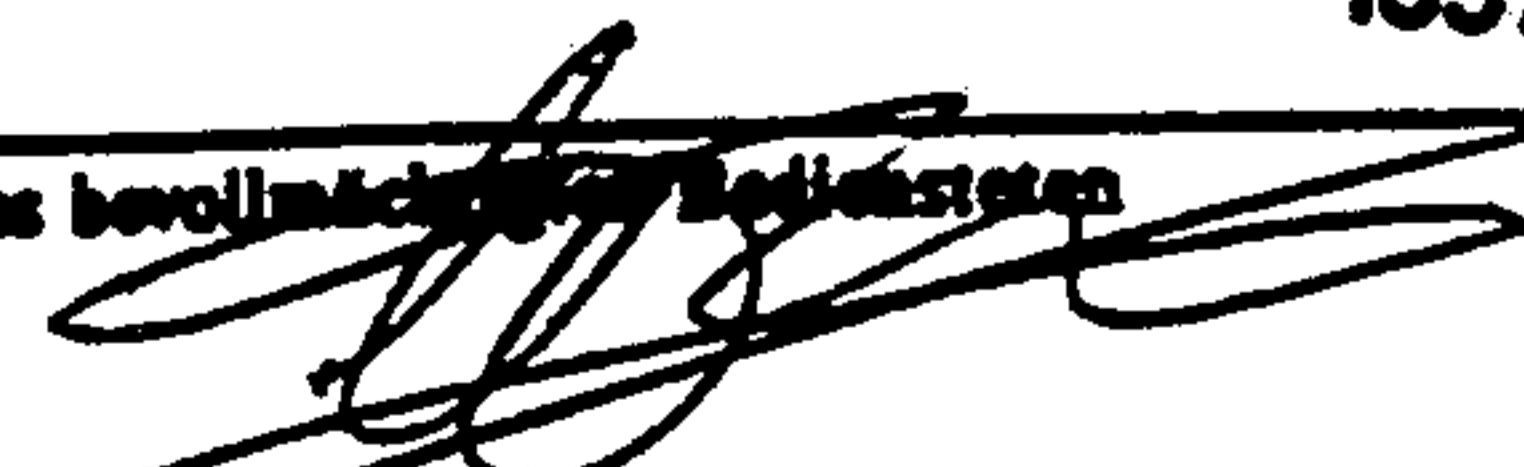
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 2021548	05-12-79	CH-A- 635049	15-03-83
		DE-A- 2825125	29-11-79
		NL-A- 7903952	27-11-79
		US-A- 4261805	14-04-81
US-A- 4793931	27-12-88	AU-A- 2206488	16-03-89
		EP-A- 0307242	15-03-89
		JP-A- 1159093	22-06-89
US-A- 4612178	16-09-86	None	
DE-B- 1021836		None	
US-A- 4981650	01-01-91	None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akten. en PCT/DE 91/00416

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl.5	B 01 J 20/34	B 01 D 53/02
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	B 01 J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr. 30 (C-400)[2477], 29. Januar 1987, & JP-A-61-200 837 (EBARA) 5. September 1986, siehe Zusammenfassung ---	1
A	GB-A-2 021 548 (BBC BROWN BOVERI) 5. Dezember 1979 ---	
A	US-A-4 793 931 (STEVENS) 27. Dezember 1988, siehe Spalte 8, Zeile 65 - Spalte 10, Zeile 45 ---	1,2
A	US-A-4 612 178 (LALANCETTE) 16. September 1986 ---	
A	DE-B-1 021 836 (KALI-CHEMIE) 2. Januar 1958 ---	-/-
<p>* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
22-07-1991	17 SEP 1991	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	 MISS T. TAZELAAR	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.,
P, X	US-A-4 981 650 (BROWN) 1. Januar 1991, siehe Spalten 4-6; Ansprüche 1-4 -----	1

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

DE 9100416
 SA 47415

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 11/09/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 2021548	05-12-79	CH-A- 635049	15-03-83
		DE-A- 2825125	29-11-79
		NL-A- 7903952	27-11-79
		US-A- 4261805	14-04-81
US-A- 4793931	27-12-88	AU-A- 2206488	16-03-89
		EP-A- 0307242	15-03-89
		JP-A- 1159093	22-06-89
US-A- 4612178	16-09-86	Keine	
DE-B- 1021836		Keine	
US-A- 4981650	01-01-91	Keine	

EPO FORM P0473

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