

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
17. August 2017 (17.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/137441 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 3/34 (2006.01) *B01J 8/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/052763

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Februar 2017 (08.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16154690.8 8. Februar 2016 (08.02.2016) EP

(71) Anmelder: **LINDE AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Klosterhofstraße 1, 80331 München (DE).

(72) Erfinder: **ZIMMERMANN, Heinz**; Irminsulstrasse 14a,
81476 München (DE). **SCHMIDT, Gunther**;
Doktorbäueringweg 5, 82041 Deisenhofen (DE).

(74) Anwalt: **KUDLEK & GRUNERT**
PATENTANWÄLTE; 33 04 29, Postfach 33 04 29,
80064 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR THE CONVERSION OF HYDROCARBON REACTANTS WITH A BURNER WHICH OPENS INTO
THE REACTOR TO GENERATE WATER VAPOR AND HEAT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON KOHLENWASSERSTOFF REAKTANDEN MIT EINEM IN DEN
REAKTOR MÜNDENDEN BRENNER ZUR ERZEUGUNG VON WASSERDAMPF UND WÄRME

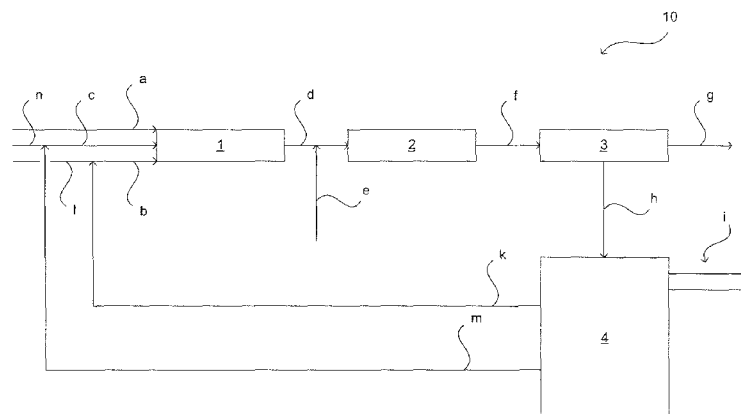


Fig. 1

(57) Abstract: A process (10) for producing reaction products is proposed where one or more hydrocarbon reactants, water vapor and heat are supplied to a reactor (2) and where the hydrocarbon reactants are at least partly converted into the reaction products in the reactor. It is intended that the water vapor and the heat are provided at least partly using at least one burner (1) which opens into the reactor and to which a first fluid stream (a) containing at least 80 mol% of oxygen, a second fluid stream (b) containing at least 80 mol% of hydrogen and a third fluid stream (c) containing at least 80 mol% of water vapor are supplied concentrically to one another, wherein in the at least one burner (1) at least a portion of the oxygen from the first fluid stream (a) is reacted with at least a portion of the hydrogen from the second fluid stream (b) in a non-catalytic combustion to form at least a central combustion flame which has the third fluid stream (c) flowing around it concentrically, wherein the heat supplied to the reactor (2) comprises heat of combustion liberated in the non-catalytic combustion and wherein the water vapor supplied to the reactor (2) comprises the water vapor from the third fluid stream (c) and the water vapor formed in the non-catalytic combustion.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2017/137441 A1



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Es wird ein Verfahren (10) zur Herstellung von Reaktionsprodukten vorgeschlagen, bei dem einem Reaktor (2) ein oder mehrere Kohlenwasserstoffreaktanden, Wasserdampf und Wärme zugeführt werden und bei dem der oder die Kohlenwasserstoffreaktanden in dem Reaktor zumindest zum Teil zu den Reaktionsprodukten umgesetzt werden. Hierbei ist vorgesehen, dass der Wasserdampf und die Wärme zumindest zu einem Teil unter Verwendung zumindest eines in den Reaktor mündenden Brenners (1) bereitgestellt werden, welchem ein wenigstens 80 Mol-% Sauerstoff enthaltender erster Fluidstrom (a), ein wenigstens 80 Mol-% Wasserstoff enthaltender zweiter Fluidstrom (b) und ein wenigstens 80 Mol-% Wasserdampf enthaltender dritter Fluidstrom (c) konzentrisch zueinander zugeführt werden, wobei in dem zumindest einen Brenner (1) zumindest ein Teil des Sauerstoffs des ersten Fluidstroms (a) mit zumindest einem Teil des Wasserstoffs des zweiten Fluidstroms (b) in einer nichtkatalytischen Verbrennung unter Bildung zumindest einer zentralen Brennflamme, die von dem dritten Fluidstrom (c) konzentrisch umströmt wird, umgesetzt wird, wobei die dem Reaktor (2) zugeführte Wärme bei der nichtkatalytischen Verbrennung freiwerdende Verbrennungswärme umfasst, und wobei der dem Reaktor (2) zugeführte Wasserdampf den Wasserdampf aus dem dritten Fluidstrom (c) und den bei der nichtkatalytischen Verbrennung gebildeten Wasserdampf umfasst.

Beschreibung

VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON KOHLENWASSERSTOFF REAKTANDEN MIT EINEM IN DEN REAKTOR MÜNDENDEN BRENNER ZUR ERZEUGUNG VON WASSERDAMPF UND WÄRME

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten, bei dem einem Reaktor ein oder mehrere Kohlenwasserstoffreaktanden, Wasserdampf und
5 Wärme zugeführt werden, gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Stand der Technik

In der chemischen Industrie werden eine Reihe von Verfahren eingesetzt, in denen
10 Kohlenwasserstoffreaktanden unter Zufuhr von Wasserdampf und Wärme in einem Reaktor umgesetzt werden. Beispiele hierfür sind Dampfspaltverfahren (engl. Steam Cracking), Dampfreformierungsverfahren (engl. Steam Reforming) und Verfahren zur katalytischen Dehydrierung, beispielsweise von Butan (BDH) und/oder Propan (PDH). Für technische Details entsprechender Verfahren sei auf einschlägige Lehrbücher und
15 Nachschlagewerke verwiesen, beispielsweise die Artikel "Ethylene", "Gas Production" und "Propene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Zur Bereitstellung der Wärme in solchen Verfahren werden typischerweise Brenner eingesetzt, die unter Verwendung geeigneter Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis,
20 insbesondere entsprechender Brenngase, betrieben werden. Ein Nachteil, der sich aus der Verwendung derartiger Brenner bzw. aus der Verwendung entsprechender Brennstoffe ergibt, ist daher naturgemäß der, dass bei der Verbrennung Emissionen wie Stickoxide und Kohlendioxid entstehen. Ein weiterer Nachteil ist der, dass hierbei nur eine teilweise Nutzung der erzeugten Wärme möglich ist, weil sowohl die
25 Wärmeübertragung als auch die thermischen Wirkungsgrade in den typischerweise für die genannten Verfahren eingesetzten Reaktoren begrenzt sind. Letztere liegen typischerweise bei nur ca. 40 bis 45%.

Aus der DE 102 43 250 A1 ist ein Dampferzeuger zum Erzeugen von Wasserdampf
30 durch Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff bekannt. In die Reaktionsgase kann Wasser eingedüst werden. Stromab einer Verbrennungszone ist ein katalytische Nachverbrennungszone angeordnet. In der DE 10 2012 219 755 A1 ist ebenfalls ein Dampferzeuger offenbart, in dem Wasserstoff und Sauerstoff unter Zugabe von

Wasser in einer Brennkammer verbrannt werden. Das Wasser wird flüssig in einem gemeinsamen Volumenstrom mit dem Sauerstoff in die Brennkammer geleitet.

In der US 2008/0141675 A1 ist ein Hybridbrenner offenbart, in dem einer Brennerzone
5 eine katalytische Zone nachgeschaltet ist. In der Brennerzone wird ein Kohlenwasserstoffgas verbrannt. Die EP 0 287 238 A2 offenbart einen katalytischen Brenner, dem ein Wasserdampf-Kohlenwasserstoff-Gemisch über ein Mantelrohr und Luft über ein Zentralrohr zugeführt werden. In der EP 1 767 264 A1 ist ein Reformier für eine Brennstoffzelle offenbart. Auch hier wird ein Wasserdampf-Kohlenwasserstoff-
10 Gemisch katalytisch umgesetzt.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, entsprechende Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten, insbesondere in Bezug auf die Effizienz der Wärmezufuhr, zu verbessern.

15 Offenbarung der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten, bei dem einem Reaktor ein oder mehrere Kohlenwasserstoffreaktanden, Wasserdampf
20 und Wärme zugeführt werden, gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Ausgestaltungen sind jeweils Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und der nachfolgenden Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

25 Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass es besonders vorteilhaft ist, in einem Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten, bei dem einem Reaktor ein oder mehrere Kohlenwasserstoffreaktanden, Wasserdampf und Wärme zugeführt werden, und bei dem der oder die Kohlenwasserstoffreaktanden in dem Reaktor
30 katalytisch oder nichtkatalytisch zumindest zum Teil zu den Reaktionsprodukten umgesetzt werden, den Wasserdampf und die Wärme zumindest zu einem Teil unter Verwendung zumindest eines in den Reaktor mündenden Brenners bereitzustellen, in welchem Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt wird, und in welchem mittels der bei der Verbrennung entstehenden Verbrennungswärme ein Dampfstrom erwärmt wird.

35

Der oder die in den Reaktor mündenden Brenner münden insbesondere direkt in den Reaktor, d.h. zwischen einer in dem oder den Brennern ausgebildeten Verbrennungszone und einem Reaktionsraum des Reaktors ist keine gasdichte Barriere ausgebildet. Insbesondere kann der Wasserdampf aus dem oder den Brennern in den Reaktionsraum strömen und dabei Verbrennungswärme transportieren. Der Reaktionsraum des Reaktors ist insbesondere der Bereich, in dem der oder die Kohlenwasserstoffreaktanden umgesetzt werden. In dem Reaktionsraum kann sich auch ein Katalysatorbett in geeigneter Strukturierung befinden. Die vorliegende Erfindung bezieht sich also nicht auf Reaktoren, bei denen lediglich Reaktionsrohre (in deren Inneren ein Reaktionsraum definiert ist) von außen mittels Brennern beheizt werden.

Ist nachfolgend von "einem Brenner" die Rede, versteht sich, dass sich die entsprechenden Erläuterungen auch auf die Verwendung von zwei oder mehr Brennern beziehen. Grundsätzlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Brenner eingesetzt werden; die Erfindung ist außerdem nicht auf die Wasserdampf- und Wärmezufuhr ausschließlich mittels eines oder mehrerer entsprechender Brenner beschränkt. Grundsätzlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch andere Quellen für Wasserdampf und/oder Wärme genutzt werden, beispielsweise weitere, aber konventionelle Brenner und/oder Dampferzeugungseinrichtungen.

Der Begriff "überwiegend" bezeichnet im Rahmen dieser Anmeldung einen Gehalt oder Anteil von wenigstens 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99% oder 99,9%.

Dem Brenner werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung dabei ein wenigstens 80 Mol-% Sauerstoff enthaltender erster Fluidstrom, ein wenigstens 80 Mol-% Wasserstoff enthaltender zweiter Fluidstrom und ein wenigstens 80 Mol-% Wasserdampf enthaltender dritter Fluidstrom konzentrisch zueinander zugeführt werden. Brenner, denen entsprechende Fluidströme zugeführt werden können, werden in bestimmter baulicher Ausgestaltung auch als Jetbrenner bezeichnet und sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Für technische Details entsprechender Brenner sei auf einschlägige Patent- und Fachliteratur, beispielsweise die US 2008/0083537 A1 und die US 4,074,708 A, verwiesen.

Weil in dem erfindungsgemäß eingesetzten Brenner vorteilhafterweise lediglich Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt wird, jedoch kein Stickstoff vorhanden ist, stellt sich das eingangs erläuterte Problem der Stickoxidbildung hier nicht mehr. Es sei jedoch ausdrücklich betont, dass, wenn beispielsweise aufgrund der verwendeten

5 Temperaturen, eine geringere Gefahr eine Stickoxidbildung besteht, als erster Fluidstrom auch ein Fluidstrom eingesetzt werden kann, der nicht ausschließlich aus Sauerstoff besteht, sondern auch einen Teil Stickstoff enthalten kann. Hierbei kann es sich beispielsweise um "unscharf" zerlegte Luft aus einer Luftzerlegungsanlage handeln, die zu diesem Zweck energetisch besonders günstig betrieben werden kann.

10 Insbesondere werden in dem erfindungsgemäß eingesetzten Brenner jedoch keine fossilen bzw. kohlenwasserstoffbasierten Brennstoffe verbrannt, so dass sich keine Kohlendioxidemissionen ergeben.

In dem Brenner wird erfindungsgemäß zumindest ein Teil des Sauerstoffs des ersten

15 Fluidstroms mit zumindest einem Teil des Wasserstoffs des zweiten Fluidstroms in einer nichtkatalytischen Verbrennung unter Bildung zumindest einer zentralen Brennflamme, die von dem dritten Fluidstrom konzentrisch umströmt wird, umgesetzt. Die dem Reaktor zugeführte Wärme umfasst erfindungsgemäß bei der nichtkatalytischen Verbrennung freiwerdende Verbrennungswärme, die insbesondere

20 auf den bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampf und den Wasserdampf des dritten Fluidstroms übertragen werden kann. Der dem Reaktor zugeführte Wasserdampf umfasst erfindungsgemäß den Wasserdampf aus dem dritten Fluidstrom und den bei der nichtkatalytischen Verbrennung gebildeten Wasserdampf. Vorteilhafterweise wird die gesamte bei der nichtkatalytischen Verbrennung freiwerdende Verbrennungswärme

25 dem Reaktor zugeführt. Ein Teil oder die gesamte Verbrennungswärme kann dabei auf den Wasserdampf übertragen und mit diesem dem Reaktor zugeführt werden. Ein Teil der Verbrennungswärme kann den Reaktor aber auch beispielsweise in Form von Strahlungswärme erreichen.

30 Besonders vorteilhaft ist es, wie auch nachfolgend erläutert, dass durch die Menge des in Form des dritten Fluidstroms zugegebenen Wasserdampfs die mittels des Brenners bereitgestellte Wärme dosiert und das Temperaturniveau eingestellt werden kann. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ferner die mit einem entsprechenden Brenner eingebrachte Wärme im Vergleich zu einem herkömmlichen Brenner besser

35 genutzt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wärme der Verbrennung des

Wasserstoffs vollständig in den Reaktor eingebracht wird und nicht durch einen limitierten Wärmeübergang durch eine Reaktorwand erfolgt. Herkömmlicherweise wird die die fühlbare Wärme der Verbrennungsabgase, im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung, überwiegend nicht in den Reaktor übertragen.

5

Wie erwähnt wird unter Verwendung des ersten und des zweiten Fluidstroms, insbesondere unter Einsatz einer oder mehrerer Brennerdüsen, in dem oder in zumindest einem der Brenner zumindest eine zentrale Brennflamme erzeugt, die von dem dritten Fluidstrom konzentrisch umströmt wird. Wie auch unter Bezugnahme auf die beigefügte Figur 2 gezeigt, kann eine derartige konzentrische Umströmung einer oder mehrere zentraler Brennerflammen insbesondere durch Verwendung eines perforierten Mantelrohrs realisiert werden, in das der Wasserdampf des dritten Fluidstroms eintritt, und in welches er von der Brennerflamme bzw. deren Abgas eingesaugt und dort mitgerissen wird.

15

Als besonders vorteilhaft erweist es sich also, wenn der dritte Fluidstrom zumindest in einem Abschnitt des Brenners oder eines der Brenner unter Verwendung eines perforierten Mantelrohrs geführt wird, das die Brennerflamme umgibt. Auf diese Weise kann sowohl eine direkte (konvektive) Wärmeübertragung auf den Wasserdampf als auch eine Erwärmung mittels Strahlungswärme erfolgen.

20

Vorteilhafterweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung überhitzter Dampf gebildet. Der dritte Fluidstrom wird also in diesem Fall überwiegend oder ausschließlich aus Sattdampf gebildet, der in dem Brenner oder zumindest einem der Brenner überhitzt wird. Anstelle einer Erhitzung kann jedoch auch eine Temperierung auf eine für die chemische Umsetzung geeignete Temperatur erfolgen.

25

Mit besonderem Vorteil kann dabei eine Menge der mittels des Brenners bereitgestellten und dem Reaktor zugeführten Wärme zumindest zum Teil durch Einstellen einer Menge des über den dritten Fluidstrom zugeführten Wasserdampfs eingestellt werden. Auf diese Weise ist ein exakter und dosierter Energieeintrag in die nachgeschaltete chemische Umsetzung möglich. Eine Regeleinrichtung, die in einer entsprechenden Anlage eingesetzt werden kann, kann die Menge und die Temperatur des Wasserdampfs entsprechend regeln.

35

Vorteilhafterweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Menge des über den ersten Fluidstrom zugeführten Sauerstoffs und eine Menge des über den zweiten Fluidstrom zugeführten Wasserstoffs zur Reaktion von Wasser durch Verbrennung in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander eingestellt. Auf diese Weise kann beispielsweise vermieden werden, dass überschüssiger Sauerstoff und/oder überschüssiger Wasserstoff in der nachfolgenden chemischen Reaktion stören können. Alternativ dazu kann jedoch auch vorgesehen sein, eine der Komponenten in überstöchiometrischer Menge einzusetzen. Auf diese Weise kann Sauerstoff oder Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung gestellt und, ähnlich wie der Dampf, gleichzeitig vorgewärmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann wenigstens ein adiabater betriebener Reaktor eingesetzt werden. Es können auch wenigstens zwei Reaktoren und/oder ein in wenigstens zwei Bereiche unterteilter Reaktor verwendet werden, wobei die Reaktoren oder die Bereiche des Reaktors jeweils mit zumindest einem der Brenner beheizt werden, die in die Reaktoren bzw. entsprechende Bereiche münden. Durch diese Maßnahme ist es möglich insbesondere im Falle von stark endothermen Reaktionen eine optimale Temperaturführung durch gestufte Wärmezufuhr zu erreichen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann eine chemische Reaktion eingesetzt werden, in der Wasserstoff gebildet wird, beispielsweise in einem Dampfreformierungsverfahren. Dieser Wasserstoff kann gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zumindest zum Teil abgetrennt und in den zweiten Fluidstrom überführt werden. Auf diese Weise ist eine sinnvolle Nutzung des in der chemischen Reaktion anfallenden Wasserstoffs möglich.

In entsprechender Weise kann auch nach der chemischen Umsetzung verbleibender Wasserdampf zumindest zum Teil abgetrennt und in den dritten Fluidstrom überführt werden. Hierdurch erübrigt sich beispielsweise eine erneute Erzeugung von Wasserdampf mit entsprechendem Energieaufwand.

Vorteilhafterweise kann in der chemischen Umsetzung, beispielsweise in einem Dampfspaltverfahren, auch Methan gebildet werden, das zumindest zum Teil abgetrennt und bei der Bereitstellung des ersten Fluidstroms energetisch genutzt

werden kann. Beispielsweise kann mit entsprechendem Methan eine Gasturbine betrieben werden, die einen Verdichter antreibt, welcher wiederum zum Betrieb einer zur Bereitstellung des ersten Fluidstroms eingesetzten Luftzerlegungsanlage verwendet werden kann.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können katalytisch oder nichtkatalytische Verfahren zum Einsatz kommen. Dies bedeutet, dass der Reaktor mit oder ohne Katalysator bereitgestellt werden kann. Wie erwähnt, kann die vorliegende Erfindung beispielsweise zusammen mit einem Verfahren der Dampfreformierung oder einer

10 Dehydrierung wenigstens eines Kohlenwasserstoffs, beispielsweise einer Propan- oder Butandehydrierung, erfolgen. Generell eignet sich die vorliegende Erfindung für Reaktionen, die bei höheren Temperaturen, insbesondere auf Temperaturniveaus von mehr als 550 °C, unter Beteiligung von Wasserdampf erfolgen.

15 Wie ebenfalls erwähnt, kann die vorliegende Erfindung jedoch auch im Zusammenhang mit nichtkatalytischen Verfahren, beispielsweise Dampfspaltverfahren, zum Einsatz kommen. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Kohlenwasserstoffreaktanden umfassen beispielsweise Methan, das für eine Dampfreformierung oder eine Acetylenherstellung verwendet werden kann, Ethan,

20 Propan, Butan, Flüssigerdgas, Naphtha, Gasöl oder Hydrocrackerrückstände (engl. Hydrocracker Residue, HCR). Insbesondere die Dampfreformierung eignet sich zur Bearbeitung sämtlicher dieser Kohlenwasserstoffreaktanden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen

25 näher erläutert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 veranschaulicht ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

30

Figur 2 veranschaulicht einen Brenner zum Einsatz in einem Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

In den Figuren sind einander entsprechende Elemente mit identischen Bezugszeichen

35 bezeichnet und werden der Übersichtlichkeit halber nicht wiederholt veranschaulicht.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnungen

In Figur 1 ist ein Verfahren zur chemischen Umsetzung eines oder mehrerer

- 5 Kohlenwasserstoffreaktanden unter Zufuhr von Wasserstoff und Wärme gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans veranschaulicht und insgesamt mit 10 bezeichnet.

- 10 Das Verfahren 10 umfasst die Verwendung eines Brenners, hier schematisch mit 1 bezeichnet, eines insbesondere adiabatisch betriebenen Reaktors, hier vereinfacht mit 2 veranschaulicht, sowie einer Energierückgewinnungseinrichtung, hier vereinfacht mit 3 veranschaulicht. Ferner umfasst das Verfahren 10 die Verwendung einer Trenneinrichtung 4, in welcher ein Abstrom des Reaktors 2 zumindest teilweise in seine Komponenten aufgetrennt werden kann.

- 15 In der in Figur 1 veranschaulichten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens 10 werden dem Brenner ein überwiegend oder ausschließlich Sauerstoff enthaltender erster Fluidstrom, hier mit a bezeichnet, ein überwiegend oder ausschließlich Wasserstoff enthaltender zweiter Fluidstrom, hier mit b bezeichnet, 20 sowie ein überwiegend oder ausschließlich Wasserdampf enthaltender dritter Fluidstrom, hier mit c bezeichnet, zugeführt. In dem Brenner 1 wird der Wasserstoff des Fluidstroms b, beispielsweise aber nicht notwendigerweise stöchiometrisch, mit Sauerstoff des Fluidstroms a, umgesetzt. Wie mehrfach erläutert, werden dabei eine oder mehrere Brennerflammen erzeugt, die von dem Wasserdampf des Fluidstroms c 25 umströmt und auf diese Weise erhitzt werden.

- Der auf diese Weise erhitzte Wasserdampf des Fluidstroms c strömt, zusammen mit dem bei der Verbrennung des Wasserstoffs des Fluidstroms a und des Fluidstroms b gebildeten Wasserdampf, in Form eines Fluidstroms d ab. Die fühlbare Wärme und die 30 Temperatur des Fluidstroms d kann dabei, wie ebenfalls mehrfach erwähnt, insbesondere auch durch die Menge des über den Fluidstrom c zugeführten Wasserdampfs geregelt werden.

- In Form eines Fluidstroms e werden ein oder mehrere Kohlenwasserstoffreaktanden 35 und gegebenenfalls weitere für die in dem Verfahren 10 durchgeführte Reaktion

erforderliche Komponenten dem Fluidstrom d zuge speist oder zusammen mit diesem in den Reaktor 2 eingespeist. Der Brenner 1 mündet jedenfalls in den Reaktor 2.

Der Reaktor 2 wird, wie erwähnt, insbesondere als adiabater Reaktor betrieben, d.h.

5 dem Reaktor 2 wird bis auf die Wärme, die über den Fluidstrom d in den Reaktor übertragen wird, keine weitere Wärme zugeführt. Die Temperatur in dem Reaktor verändert sich damit in Strömungsrichtung. Je nach Art der chemischen Umsetzung in dem Verfahren 10 kann der Reaktor beispielsweise als Rohrreaktor ausgebildet sein, der katalytisch und/oder nichtkatalytisch betrieben werden kann. In dem Reaktor 2
10 können insbesondere auch mehrere Reaktionszonen bzw. Reaktionsbereiche vorgesehen sein, die unterschiedliche chemische Reaktionen begünstigen. Ebenso ist es, wie erwähnt, möglich, den Reaktor 2 in mehrere Reaktoren aufzuteilen, und so für im Falle von stark endothermen Reaktionen eine optimale Temperaturführung durch gestufte Wärmezufuhr zu erreichen.

15

Aus dem Reaktor 2 wird ein Fluidstrom f abgezogen, der im dargestellten Beispiel der Energierückgewinnungseinheit 3 zugeführt wird. Die Energierückgewinnungseinheit 3 kann beispielsweise einen Abwärmedampferzeuger umfassen. In der
Energierückgewinnungseinheit 3 kann beispielsweise auch unter Verwendung
20 entsprechenden Dampfs elektrische Energie erzeugt werden. In der Energierückgewinnungseinheit 3 rückgewonnene aus dieser ausgeführte Energie ist in Figur 1 mit einem Pfeil g veranschaulicht.

Aus der Energierückgewinnungseinheit 3 wird ein Fluidstrom h in die Trenneinrichtung
25 4 überführt, in welcher ein oder mehrere Produktströme, beispielsweise olefinhaltige Fluidströme, aus dem Fluidstrom h abgetrennt werden können. Derartige Produktströme sind in Figur 1 mit i bezeichnet. Welche Produktströme i gebildet werden, hängt von der in dem Reaktor 2 durchgeführten chemischen Reaktion ab. Neben dem gezeigten Produktströmen und weiteren Fluidströmen können auch
30 zusätzliche Fluidströme gebildet werden, die als Produkte verwendet und/oder verworfen werden können.

Insbesondere wird in der Trenneinrichtung 4 ein überwiegend oder ausschließlich Wasserstoff enthaltender Fluidstrom k abgetrennt. Dieser kann mit einem ebenfalls zur
35 Bereitstellung des zweiten Fluidstroms b verwendeten, überwiegend oder

ausschließlich Wasserstoff enthaltenden Fluidstrom l vereinigt werden. Auf diese Weise kann der in der Trenneinrichtung 4 gewonnene Wasserstoff in dem Verfahren selbst genutzt werden.

- 5 Ferner wird in der Trenneinrichtung 4 im dargestellten Beispiel ein überwiegend oder ausschließlich Wasserdampf enthaltender Fluidstrom m gebildet. Dieser kann mit einem zur Bildung des dritten Fluidstroms c verwendeten Fluidstroms n vereinigt werden. Auf diese Weise kann der Wasserdampf in dem erfindungsgemäßen Verfahren zurückgewonnen werden.

10

In Figur 2 ist ein Brenner zum Einsatz in einem Verfahren gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, beispielsweise dem Verfahren 10 der Figur 1, schematisch dargestellt. Wie dort ist der Brenner mit 1 bezeichnet.

- 15 Über eine geeignete Leitung 11 kann dem Brenner 10 der überwiegend oder ausschließlich Sauerstoff enthaltende erste Fluidstrom a zugeführt werden. Entsprechend kann dem Brenner über eine weitere Leitung 12 der überwiegend oder ausschließlich Wasserstoff enthaltende zweite Fluidstrom zugeführt werden. Der Brenner 10 umfasst ferner im dargestellten Beispiel einen die erste Leitung 11 und die
20 zweite Leitung 12 konzentrisch umgebenden Bereich 13, in dem der überwiegend oder ausschließlich Wasserdampf enthaltende dritte Fluidstrom c geführt wird. Der die erste Leitung 11 und die zweite Leitung 12 umgebende Bereich 13 wird im dargestellten Beispiel durch eine Außenhülle 14 des Brenners gebildet, die sich in Strömungsrichtung des Fluidstroms c erweitert. Der Brenner 10 umfasst eine
25 Düseneinheit 15, in die über die erste Leitung 11 der erste Fluidstrom a, und über die zweite Leitung 12 der zweite Fluidstrom b eingespeist werden. Mittels der Düseneinheit 15 werden ein oder mehrere Brennerflammen erzeugt.

- Die Brennerflamme(n) brennt bzw. brennen innerhalb eines Mantelrohrs 16, das eine
30 Perforierung aufweist und den Raum, innerhalb dessen der dritte Fluidstrom c geführt wird, gegenüber dem Bereich der Brennerflamme(n) abgrenzt. Das Mantelrohr 16 weist eine distale Öffnung 17 auf, über die Abgas des Brenners austreten kann. Über die Perforierung des Mantelrohrs 16 kann der Wasserdampf des dritten Fluidstroms c in das Mantelrohr 16 eintreten und wird dort und durch von dem Mantelrohr 16
35 abgestrahlter Strahlungswärme mittels der Brennerflamme(n) erwärmt. Durch

Einstellen einer Menge des über den dritten Fluidstrom zugeführten Wasserdampfs kann eine Temperatur des Brennerabgases und des Wasserdampfs, die aus der Öffnung 17 austreten, eingestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren (10) zur Herstellung von Reaktionsprodukten, bei dem einem Reaktor (2) ein oder mehrere Kohlenwasserstoffreaktanden, Wasserdampf und Wärme zugeführt werden und bei dem der oder die Kohlenwasserstoffreaktanden in dem
5 Reaktor katalytisch oder nichtkatalytisch zumindest zum Teil zu den Reaktionsprodukten umgesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wasserdampf und die Wärme zumindest zu einem Teil unter Verwendung zumindest eines in den Reaktor mündenden Brenners (1) bereitgestellt werden, welchem ein wenigstens 80 Mol-% Sauerstoff enthaltender erster Fluidstrom (a),
10 ein wenigstens 80 Mol-% Wasserstoff enthaltender zweiter Fluidstrom (b) und ein wenigstens 80 Mol-% Wasserdampf enthaltender dritter Fluidstrom (c) konzentrisch zueinander zugeführt werden, wobei in dem zumindest einen Brenner (1) zumindest ein Teil des Sauerstoffs des ersten Fluidstroms (a) mit zumindest einem Teil des Wasserstoffs des zweiten Fluidstroms (b) in einer
15 nichtkatalytischen Verbrennung unter Bildung zumindest einer zentralen Brennflamme, die von dem dritten Fluidstrom (c) konzentrisch umströmt wird, umgesetzt wird, wobei die dem Reaktor (2) zugeführte Wärme bei der nichtkatalytischen Verbrennung freiwerdende Verbrennungswärme umfasst, und wobei der dem Reaktor (2) zugeführte Wasserdampf den Wasserdampf aus dem
20 dritten Fluidstrom (c) und den bei der nichtkatalytischen Verbrennung gebildeten Wasserdampf umfasst.
2. Verfahren (10) nach Anspruch 1, bei dem der dritte Fluidstrom (c) zumindest in einem Abschnitt des Brenners (1) oder eines der Brenner (1) unter Verwendung
25 eines perforierten Mantelrohrs (16) geführt wird, die die Brennerflamme umgibt.
3. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der dritte Fluidstrom überwiegend oder ausschließlich aus Sattdampf gebildet wird, welcher in dem Brenner (1) oder in zumindest einem der Brenner (1) überhitzt wird.
30
4. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Menge der dem Reaktor zugeführten Wärme zumindest zum Teil durch Einstellen einer Menge des über den dritten Fluidstrom (c) zugeführten Wasserdampfs eingestellt wird.

5. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Menge des über den ersten Fluidstrom (a) zugeführten Sauerstoffs und eine Menge des über den zweiten Fluidstrom (b) zugeführten Wasserstoffs zur Reaktion zu Wasser in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander eingestellt werden.
5
6. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem bei der chemischen Umsetzung Wasserstoff gebildet wird, der zumindest zum Teil abgetrennt und in den zweiten Fluidstrom (b) überführt wird.
10
7. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem nach der chemischen Umsetzung verbleibender Wasserdampf zumindest zum Teil abgetrennt und in den dritten Fluidstrom (b) überführt wird.
8. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem bei der chemischen Umsetzung Methan gebildet wird, das zumindest zum Teil abgetrennt und bei der Bereitstellung des ersten Fluidstroms (a) energetisch genutzt wird.
15
9. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Reaktor (2) adiabatisch betrieben wird.
20
10. Verfahren (10) nach Anspruch 9, bei dem wenigstens zwei Reaktoren (2) und/oder ein in wenigstens zwei Bereiche unterteilter Reaktor (2) und wenigstens zwei Brenner (1) verwendet werden, wobei in jeden der Reaktoren (2) oder in jeden der Bereiche des Reaktors (2) jeweils zumindest einer der Brenner mündet.
25
11. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die chemische Umsetzung unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt wird.
12. Verfahren (10) nach Anspruch 11, bei dem die chemische Umsetzung eine Dehydrierung des wenigstens einen Kohlenwasserstoffs oder eine Dampfreformierung umfasst.
30

13. Verfahren (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem die chemische Umsetzung ein nichtkatalytisches Spalten des wenigstens einen Kohlenwasserstoffs umfasst.

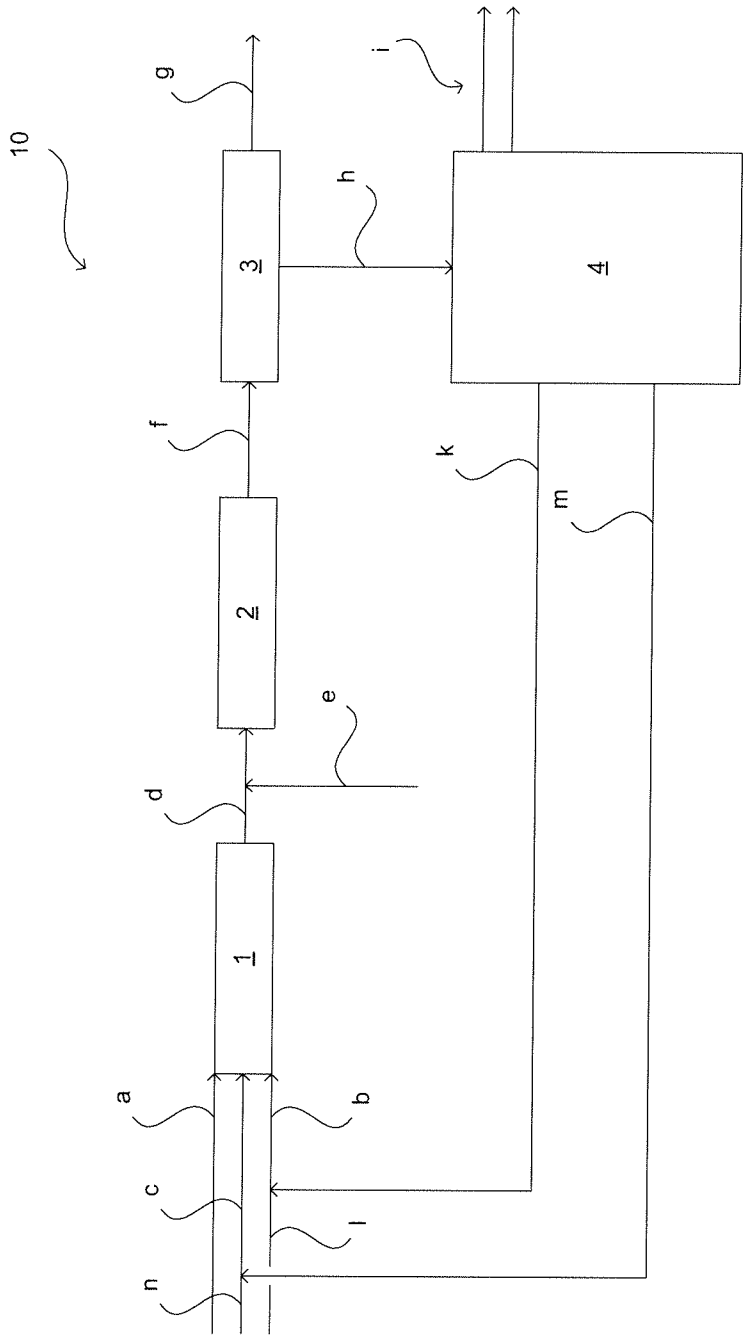


Fig. 1

2/2

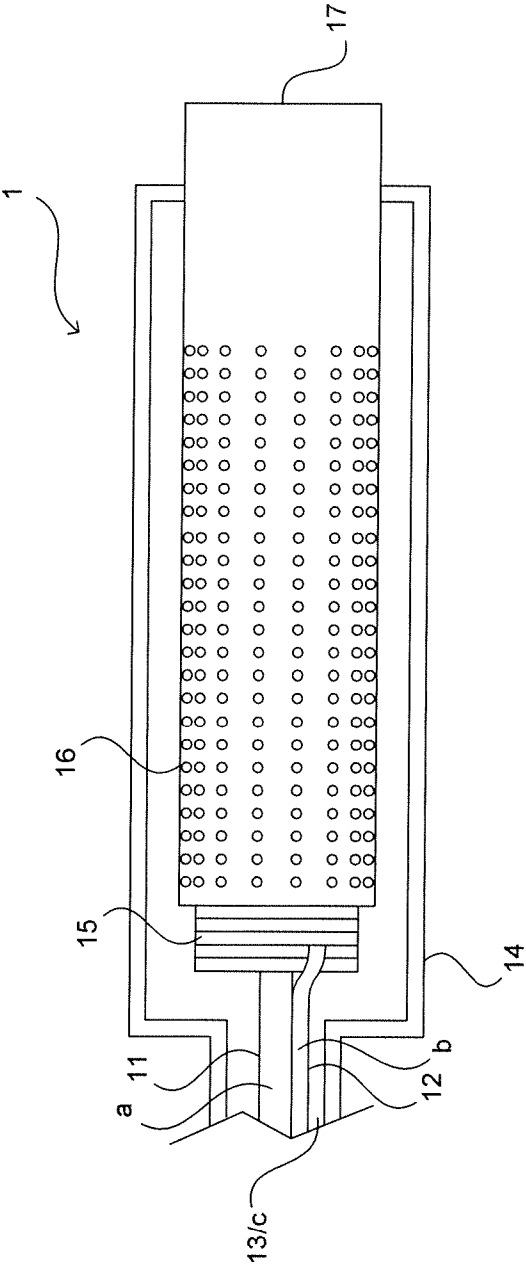


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/34 B01J8/02
ADD.

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)
C01B B01J

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

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

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 55 892 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 13 June 2001 (2001-06-13) column 2, lines 23-57 column 3, line 5 - column 4, line 35 Abbildung	1-13
Y	US 2008/083537 A1 (KLASSEN MICHAEL [US] ET AL) 10 April 2008 (2008-04-10) cited in the application paragraphs [0028] - [0032], [0036], [0046], [0052] figure 1 table 2	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2017

Date of mailing of the international search report

18/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baumlin, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052763

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102 43 250 A1 (ALSTOM SWITZERLAND LTD [CH]) 25 March 2004 (2004-03-25) cited in the application paragraphs [0016], [0036] - [0060] figure 1 -----	1-13
A	US 4 074 708 A (HOCHMUTH FRANK WILLIAM) 21 February 1978 (1978-02-21) cited in the application column 2, lines 40-60 figure 2 -----	1-11
A	DE 10 2012 219755 A1 (THYSSENKRUPP MARINE SYS GMBH [DE]) 30 April 2014 (2014-04-30) cited in the application paragraphs [0027] - [0031] figures 1-3 -----	1-13
A	EP 0 287 238 A2 (ICI PLC [GB]) 19 October 1988 (1988-10-19) cited in the application column 7, line 24 - column 8, line 22 column 11, lines 33-54 figure 1 -----	1-13
A	US 2008/141675 A1 (LIU YUNQUAN [US] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) paragraphs [0055] - [0063] figure 3 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/052763

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19955892	A1	13-06-2001	NONE	

US 2008083537	A1	10-04-2008	CA 2661971 A1	13-11-2008
			CN 101636556 A	27-01-2010
			CN 103993866 A	20-08-2014
			RU 2009131453 A	27-02-2011
			RU 2012149966 A	27-05-2014
			US 2008083537 A1	10-04-2008
			WO 2008137189 A2	13-11-2008

DE 10243250	A1	25-03-2004	CH 697265 B1	31-07-2008
			DE 10243250 A1	25-03-2004
			DE 20221983 U1	04-03-2010
			US 2004069245 A1	15-04-2004

US 4074708	A	21-02-1978	CA 1074636 A	01-04-1980
			US 4074708 A	21-02-1978

DE 102012219755	A1	30-04-2014	AU 2013339866 A1	28-05-2015
			DE 102012219755 A1	30-04-2014
			EP 2912374 A1	02-09-2015
			KR 20150076243 A	06-07-2015
			WO 2014067519 A1	08-05-2014

EP 0287238	A2	19-10-1988	AU 598123 B2	14-06-1990
			EP 0287238 A2	19-10-1988
			IN 172368 B	03-07-1993
			IN 178329 B	29-03-1997
			JP H046841 B2	07-02-1992
			JP H0694225 A	05-04-1994
			JP H07117221 B2	18-12-1995
			JP S63282410 A	18-11-1988
			US 4938685 A	03-07-1990

US 2008141675	A1	19-06-2008	AU 2007333978 A1	26-06-2008
			CA 2672208 A1	26-06-2008
			CN 101589271 A	25-11-2009
			EP 2122247 A2	25-11-2009
			JP 2010513835 A	30-04-2010
			US 2008141675 A1	19-06-2008
			WO 2008076838 A2	26-06-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/052763

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B3/34 B01J8/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01B B01J

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 55 892 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 13. Juni 2001 (2001-06-13) Spalte 2, Zeilen 23-57 Spalte 3, Zeile 5 - Spalte 4, Zeile 35 Abbildung	1-13
Y	US 2008/083537 A1 (KLASSEN MICHAEL [US] ET AL) 10. April 2008 (2008-04-10) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0028] - [0032], [0036], [0046], [0052] Abbildung 1 Tabelle 2	1-13



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baumlin, Sébastien

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 43 250 A1 (ALSTOM SWITZERLAND LTD [CH]) 25. März 2004 (2004-03-25) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0016], [0036] - [0060] Abbildung 1 -----	1-13
A	US 4 074 708 A (HOCHMUTH FRANK WILLIAM) 21. Februar 1978 (1978-02-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeilen 40-60 Abbildung 2 -----	1-11
A	DE 10 2012 219755 A1 (THYSSENKRUPP MARINE SYS GMBH [DE]) 30. April 2014 (2014-04-30) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0027] - [0031] Abbildungen 1-3 -----	1-13
A	EP 0 287 238 A2 (ICI PLC [GB]) 19. Oktober 1988 (1988-10-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 24 - Spalte 8, Zeile 22 Spalte 11, Zeilen 33-54 Abbildung 1 -----	1-13
A	US 2008/141675 A1 (LIU YUNQUAN [US] ET AL) 19. Juni 2008 (2008-06-19) Absätze [0055] - [0063] Abbildung 3 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/052763

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19955892	A1	13-06-2001	KEINE
US 2008083537	A1	10-04-2008	CA 2661971 A1 13-11-2008 CN 101636556 A 27-01-2010 CN 103993866 A 20-08-2014 RU 2009131453 A 27-02-2011 RU 2012149966 A 27-05-2014 US 2008083537 A1 10-04-2008 WO 2008137189 A2 13-11-2008
DE 10243250	A1	25-03-2004	CH 697265 B1 31-07-2008 DE 10243250 A1 25-03-2004 DE 20221983 U1 04-03-2010 US 2004069245 A1 15-04-2004
US 4074708	A	21-02-1978	CA 1074636 A 01-04-1980 US 4074708 A 21-02-1978
DE 102012219755	A1	30-04-2014	AU 2013339866 A1 28-05-2015 DE 102012219755 A1 30-04-2014 EP 2912374 A1 02-09-2015 KR 20150076243 A 06-07-2015 WO 2014067519 A1 08-05-2014
EP 0287238	A2	19-10-1988	AU 598123 B2 14-06-1990 EP 0287238 A2 19-10-1988 IN 172368 B 03-07-1993 IN 178329 B 29-03-1997 JP H046841 B2 07-02-1992 JP H0694225 A 05-04-1994 JP H07117221 B2 18-12-1995 JP S63282410 A 18-11-1988 US 4938685 A 03-07-1990
US 2008141675	A1	19-06-2008	AU 2007333978 A1 26-06-2008 CA 2672208 A1 26-06-2008 CN 101589271 A 25-11-2009 EP 2122247 A2 25-11-2009 JP 2010513835 A 30-04-2010 US 2008141675 A1 19-06-2008 WO 2008076838 A2 26-06-2008