(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
31. Januar 2013 (31.01.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/013749 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/14 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/002689

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2012 (27.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 108 749.8 28. Juli 2011 (28.07.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **THYSSENKRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MENZEL, Johannes** [DE/DE]; Krummer Weg 8, 45731 Waltrop (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **THYSSENKRUPP UHDE GMBH**; Intellectual Property, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

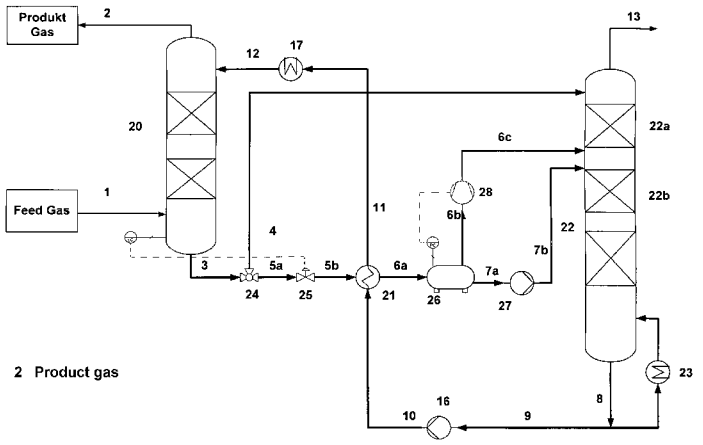
Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: HEAT RECOVERY IN ABSORPTION AND DESORPTION PROCESSES

(54) **Bezeichnung** : WÄRMERÜCKGEWINNUNG BEI ABSORPTIONS- UND DESORPTIONSPROZESSEN

Fig. 2



(57) **Abstract**: The invention relates to a method for removing components to be separated from industrial gases by means of absorption and desorption processes that use liquid absorbents, wherein at least one absorption device (20) and one desorption device (22) are provided, at least a part of the laden solution leaving the absorption device (20) is diverted before being heated and is delivered to the head of the heat transfer section (22a), and said laden partial stream is heated by the steam rising from the lower part of the desorption device (22b) through heat exchange in the heat transfer section (22a). The remaining stream of cold, laden solution (5a) leaving the absorption device (20) is expanded by means of the relief valve (25) and via the heat exchanger (21) into a pressure relief vessel (26), such that the stream leaving the heat exchanger (21) separates into a liquid and a gaseous state, wherein the pressure in the pressure relief vessel (26) is lowered in such a way that the total energy demand in absorption and desorption processes is reduced.

(57) **Zusammenfassung**:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/013749 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von abzutrennenden Komponenten aus technischen Gasen mittels Absorptions- und Desorptionsprozessen, welche flüssige Absorptionsmittel anwenden, wobei mindestens eine Absorptionsvorrichtung (20) und eine Desorptionsvorrichtung (22) vorgesehen sind, dass mindestens ein Teil der die Absorptionsvorrichtung (20) verlassenden beladenen Lösung vor deren Aufwärmung abgezweigt wird und auf den Kopf der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgegeben wird, und dieser beladene Teilstrom durch den vom unteren Teil der Desorptionsvorrichtung (22b) aufsteigenden Dampf durch Wärmetausch in der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgewärmt wird, und der die Absorptionsvorrichtung (20) verlassende Reststrom der kalten, beladenen Lösung (5a) mittels des Entspannungsventils (25) und über den Wärmetaucher (21) in einen Druckentspannungsbehälter (26) entspannt wird, so dass sich der den Wärmetauscher (21) verlassende Strom in einen flüssigen und gasförmigen Zustand auftrennt, wobei der Druck im Druckentspannungsbehälter (26) derart abgesenkt wird, dass der gesamte Energiebedarf in Absorptions- und Desorptionsprozessen vermindert wird.

Wärmerückgewinnung bei Absorptions- und Desorptionsprozessen

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein ökonomisches Verfahren zur Entfernung von abzutrennenden Komponenten aus technischen Gasen mittels Absorptions- und Desorptionsprozessen.

[0002] Bei den technischen Gasen handelt es sich meistens um Erdgas oder Synthesegas, wobei das Synthesegas aus fossilen Rohstoffen wie Erdöl oder Kohlen sowie aus biologischen Rohstoffen gewonnen wird. Erdgas und Synthesegas enthalten außer den nutzbaren wertvollen Gasen auch störende Komponente wie Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefeldioxid, Kohlendioxid und andere abzutrennende Komponenten, sowie Cyanwasserstoff und Wasserdampf. Neben Erdgas und Synthesegas gehören auch Rauchgase aus einer Verbrennung von fossilen Brennstoffen zur Gruppe der technischen Gase, aus denen ebenfalls störende Komponenten, wie z.B. Kohlendioxid entfernt werden. Bei den abzutrennenden Komponenten kann es sich auch um nützliche Gase handeln, die für bestimmten Zweck aufgetrennt werden sollen.

[0003] Sowohl physikalische als auch chemische Absorptionsmittel können zur Absorption eingesetzt werden. Chemisch wirkende Absorptionsmittel sind z. B. wässrige Aminlösungen, Alkalisalzlösungen etc. Selexol, Propylencarbonat, N-Methyl-Pyrrolidon, Mophysorb, Methanol usw. gehören zu den physikalischen Absorptionsmitteln.

[0004] Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, abzutrennende Komponenten aus den technischen Gasen mit Hilfe von Absorptions- und Desorptionsprozessen in einem Kreislauf zu entfernen. In der Absorptionsvorrichtung werden die abzutrennenden Komponenten von dem flüssigen Absorptionsmittel absorbiert. Während das in Lösungsmittel nicht lösliche Gas die Absorptionsvorrichtung am Kopf verlässt, verbleiben die abzutrennenden Komponenten gelöst im flüssigen Absorptionsmittel und verlassen die Absorptionsvorrichtung am Sumpf. Bevor die beladene Lösung auf den Kopf der Desorptionsvorrichtung zur Desorption aufgegeben wird, wird die beladene Lösung in der Regel über Wärmetausch mit der heißen, regenerierten Lösung vorgewärmt, wodurch ein Teil der Energie, die für die Desorption in der Desorptionsvorrichtung benötigt wird, zurückgewonnen wird.

[0005] Über einen am Sumpf der Desorptionsvorrichtung befindlichen Aufkocher wird mittels eines Heizmediums Dampf durch Teilverdampfung des Lösungsmittels am Sumpf innerhalb der Desorptionsvorrichtung erzeugt. Der so erzeugte Dampf wirkt dabei als Strippmedium, um die abzutrennenden Komponente aus der beladenen Lösung auszutreiben. Im Gegenstrom wird die beladene Lösung mit Strippmedium von den aufgenommenen abzutrennenden Komponenten befreit. Die ausgetriebenen abzutrennenden Komponenten verlassen die Desorptionsvorrichtung über Kopf, wobei der Dampfanteil des Strippmediums in einem Kopfkondensator kondensiert und der Desorptionsvorrichtung wieder zugeführt wird. Die von den abzutrennenden Komponenten befreite regenerierte Lösung verlässt die Desorptionsvorrichtung am Sumpf, wo-

bei die Lösung nach erfolgtem Wärmetausch in der Regel gekühlt auf den Kopf der Absorptionsvorrichtung zurückgegeben wird. Damit ist der Kreislauf des Absorptions- und Desorptionsprozessen geschlossen.

[0006] Bei der Absorption, die in den meisten Fällen bei einem Betriebsdruck von 1 bis 100 bar erfolgt hat, sich eine Absorptionstemperatur von 20°C bis zu 70°C als günstig erwiesen, um die abzutrennenden Komponenten aus dem technischen Gas zu entfernen.

[0007] Die mit abzutrennenden Komponenten beladene Lösung kann durch Entspannen auf einen niedrigeren Druck und / oder Strippen regeneriert werden, wobei die abzutrennenden Komponenten wieder freigesetzt und/oder mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Absorptionsmittel entsprechend gekühlt und wiederverwendet werden.

[0008] Die erforderliche Temperatur bei der Desorption in einer Desorptionsvorrichtung ist höher als die Temperatur beim Absorbieren durch das Absorptionsmittel in einer Absorptionsvorrichtung. Die Desorptionsvorrichtung wird in den meisten Fällen bei einer Temperatur zwischen 80 °C bis 140°C, und einem Absolutdruck von 0,2 bis zu 3 bar betrieben.

[0009] Bei Absorptions- und Desorptionsprozessen kann eine Wärmerückgewinnung durch den Wärmetausch zwischen aufzuwärmender und abzukühlender Absorptionslösung mittels eines Wärmetauschers erzielt werden. Durch diesen Wärmetausch wird einerseits das aufzuwärmende Medium in wünschenswerter Weise vorgewärmt, andererseits wird das abzukühlende Medium ebenfalls in wünschenswerter Weise heruntergekühlt, wodurch der von außerhalb zuzuführende Regenerationsenergiebedarf signifikant verringert wird.

[0010] Selbst mit einem idealen Wärmetausch, bei dem die Temperaturannäherung zwischen der heißen regenerierten Lösung und der aufgewärmten beladenen Lösung nahezu null ist, wird bei Absorptions- und Desorptionsprozessen immer noch sehr viel Energie von außerhalb benötigt, um die Regeneration des Lösungsmittels durchzuführen. Aus ökonomischen Gründen wird der Wärmetauscher in der Regel für eine minimale Temperaturannäherung von ca. 10 K zwischen der heißen regenerierten Lösung und der aufgewärmten beladenen Lösung ausgelegt. Dies führt zu einer Erhöhung des von außen zuzuführenden Regenerationsenergiebedarfs.

[0011] EP 1 606 041 B1 offenbart ein Verfahren zur selektiven Entfernung von Sauergaskomponenten aus Erdgas oder Synthesegas, wobei die Sauergaskomponente selektiv innerhalb von zwei Absorptionsstufen entfernt wird, in dem die beladene Lösung in zwei Stufen in einem Flashbehälter auf einen gewählten Druck entspannt und anschließend in die Desorptionsvorrichtung zur Desorption eingeleitet wird.

[0012] Ebenfalls ist ein Verfahren zur Entfernung von Sauergas aus Erdgas in DE 10 2005 030 028 A1 offenbart, in dem der Druck der beladenen Lösung zwischen der Absorptionskolon-

ne und der Strippkolonne Stufenweise entsprechend geregelt wird, dass möglichst wenige zusätzliche Energie benötigt wird.

[0013] WO 2010 / 086039 A1 lehrt ein Verfahren und Vorrichtung zum Abtrennen von Kohlendioxid aus einem Abgas einer fossilbefeuerten Kraftwerksanlage. Bei der Kraftwerksanlage angeschlossener Absorptions- und Desorptionsprozess werden die Fahrweisen „Split-Feed" und „Lean Solvent Flash" kombiniert, wobei erst die Kombination beider Verfahrensschritte zu einem günstigeren Gesamtanlagenwirkungsgrad des Kraftwerksprozesses führt. Die Umsetzung der Verfahrensweise nach WO 2010 / 086039 A1 erfordert gegenüber dem Stand der Technik einen signifikant höheren apparativen Aufwand, da in diesem Fall sowohl eine Vakuumkompressionsstufe, als auch eine weitere Kompressionsstufe benötigt würde.

[0014] EP 1 736 231 A1 offenbart ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Entfernung von Kohlendioxid, wobei hier verschiedene Varianten vorgestellt wurden, um die Energieeffizienz zu verbessern. Aufgrund der dort vorgestellten wärmetechnischen Verschaltung lässt sich allerdings nur ein Teil der Energie, die der Regenerationseinrichtung zugeführt wird, zurückgewinnen, da der größte Teil der Energie, die noch in den aus dem offenbarungsgemäß beschriebenen Flashbehälter stammenden Brüden vorhanden ist, nicht in die Regenerationseinrichtung zurückgeführt wird, sondern mittels eines externen Kühlers entfernt wird und somit sie dem System verloren geht. Um die Wärme in ausreichender Weise von und zu der angereicherten Lösung des Flashbehälters übertragen zu können, ist ein signifikant höherer apparativer Mehraufwand, bedingt durch zusätzliche Wärmetauscher, Kühler, etc. notwendig. Beispielsweise erhöht eine benötigte Zwischenaufgabe in dem Absorber die erforderliche Gesamthöhe des Absorbers und damit auch die Kosten.

[0015] Aufgrund des wachsenden Bedarfs an Ressourcen ist eine ökonomische Verfahrensweise in allen Gebieten längst eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung. Es wird daher ein effizientes und kostensparendes Verfahren angestrebt, womit der Energiebedarf für die gesamte Anlage reduziert wird.

[0016] Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, ein ökonomisch verbessertes Verfahren zur Entfernung von abzutrennenden Komponente aus technischen Gasen mittels Absorptions- und Desorptionsprozessen mit Wärmerückgewinnung zur Verfügung zu stellen, insbesondere den extern benötigten Energieverbrauch weiter zu senken.

[0017] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Entfernung abzutrennenden Komponenten aus technischen Gasen gelöst, in dem das Verfahren mittels Absorptions- und Desorptionsprozessen, welche flüssige Absorptionsmittel anwenden, verwirklicht wird, wobei mindestens eine Absorptionsvorrichtung (20) vorgesehen ist, die mindestens eine Stoffübertragungssektion beinhaltet, in der die abzutrennenden Komponenten von dem flüssigen Absorptionsmittel aufgenommen werden, und mindestens eine Desorptionsvorrichtung (22) vorgesehen ist, wobei die Desorptionsvorrichtung (22) mindestens eine Wärmeübertragungssektion (22a), eine

Strippsektion (22b) und einen Aufkocher (23) am Sumpf umfasst, wobei die Wärmeübertragungssektion (22a) oberhalb von der Strippsektion (22b) angeordnet ist, und die Temperatur in der Desorptionsvorrichtung (22) höher als die Temperatur in der Absorptionsvorrichtung (20) ist.

[0018] Die die Absorptionsvorrichtung (20) verlassende, mit abzutrennenden Komponenten beladene Lösung wird durch einen Wärmetauscher aufgewärmt, bevor diese Lösung der Desorptionsvorrichtung (22) zugeführt wird. Die für die Regeneration benötigte weitere Energie wird durch den Aufkocher (23) im Sumpf der Desorptionsvorrichtung (22) geliefert. Die durch das Strippmedium ausgetriebenen abzutrennenden Komponenten verlassen den Kopf der Strippsektion (22b) als Brüden, die weiter in die Wärmeübertragungssektion (22a) eingeführt, entsprechend gekühlt werden, und die Desorptionsvorrichtung (22) über den Kopf verlassen. Die nach der Desorption von den abzutrennenden Komponenten befreite Lösung verlässt die Desorptionsvorrichtung (22) am Sumpf, tauscht die Wärme im Wärmetauscher (21) mit der angereicherten Lösung, wird anschließend gekühlt und wird wieder der Absorptionsvorrichtung (20) zurückgeführt.

[0019] Mindestens ein Teil der die Absorptionsvorrichtung (20) verlassenden beladenen Lösung wird vor deren Aufwärmung abgezweigt und auf den Kopf der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgegeben. Dieser beladene Teilstrom wird durch den vom unteren Teil der Desorptionsvorrichtung (22b) aufsteigenden Dampf durch Wärmetausch in der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgewärmt. Der die Absorptionsvorrichtung (20) verlassende Reststrom der kalten, beladenen Lösung (5a) wird mittels des Entspannungsventils (25) und über den Wärmetauscher (21) in einen Druckentspannungsbehälters (26) entspannt, so dass sich der den Wärmetauscher (21) verlassende Strom in einen flüssigen und gasförmigen Zustand auftrennt, wobei der Druck im Druckentspannungsbehälter (26) derart abgesenkt wird, dass der gesamte Energiebedarf in Absorptions- und Desorptionsprozessen vermindert wird.

[0020] Im Wärmetauscher (21) wird Wärme von der regenerierten Lösung an die angereicherte Lösung übertragen. Aus ökonomischen Gründen sollte normalerweise die Temperaturdifferenz, zwischen der heißen, regenerierten Lösung und der aufgewärmten, beladenen Lösung, sowie die zwischen der abgekühlten, regenerierten Lösung und der kalten, aufzuwärmenden, beladenen Lösung, nicht kleiner als 10 K sein. Im Fall, dass nur ein Teilstrom der kalten, beladenen Lösung für die Abkühlung des größeren Mengenstroms der regenerierten Lösung zur Verfügung steht, ergibt sich zwangsläufig eine Temperaturdifferenz von größer als 10 K, da der Mengenstrom der angereicherten Lösung kleiner als der Mengenstrom der regenerierten Lösung ist. Um dennoch die in der regenerierten Lösung vorhandene Wärme möglichst vollständig zu nutzen, und die Temperaturdifferenz zwischen der abgekühlten, regenerierten Lösung und der kalten, aufzuwärmenden, beladenen Lösung wieder auf bis ca. 10 K zu reduzieren, wird erfindungsgemäß der Druck mittels des Entspannungsventils (25) im Wärmetauscher (21) auf der Seite des angereicherten Lösungsstroms so abgesenkt, dass durch die dadurch bedingte

Teilverdampfung der beladenen Lösung mehr Wärme von der heißen, regenerierten Lösung an die kalte, beladene Lösung übertragen wird. Dadurch wird die im Kreislauf und in der Desorptionseinrichtung vorhandene Wärme effizient genutzt, wodurch die zusätzliche im Aufkocher (23) benötigte externe Energiemenge vermindert wird. Der Energiegewinn ergibt sich dadurch, dass nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise der Wärmetauscher, trotz kleinerem Mengenstroms, die gleiche Wärmemenge überträgt, wie nach dem Stand der Technik, wobei der gesamte Mengenstrom der angereicherten Lösung durch den Wärmetauscher geleitet wird und zusätzlich noch die Energie, die aus den Strippdämpfen in der Wärmeübertragungssektion (22a) auf den Teilstrom der angereicherten Lösung übertragen wird, zurückgewonnen wird. Damit wird der gesamte Energiebedarf bei Absorptions- und Desorptionsprozessen vermindert.

[0021] Generell versorgt der Aufkocher am Sumpf der Desorptionsvorrichtung (22) kontinuierlich mit der notwendigen Wärme, in der das Strippmedium zum Strippdampf durch den Aufkocher aufgeheizt wird. Der Strippdampf treibt die abzutrennenden Komponenten von den flüssigen Lösungsmitteln aus. Der durch die Druckabsenkung im Druckentspannungsbehälter (26) freiwerdende Dampf wird vom Kopf des Druckentspannungsbehälters (26) abgezogen und unterhalb der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgegeben, wobei er seine Wärme an die aufzuwärmende Lösung abgibt und sich wie gewünscht abkühlt. Die abgekühlten, abgetrennten Komponenten verlassen die Desorptionsvorrichtung über Kopf und stehen für eine weitere Verarbeitung bereit, wobei kein Kondensator oder nur ein deutlich kleinerer Kondensator benötigt wird, um die abgetrennten Komponenten herunter zu kühlen.

[0022] Es ist bekannt, dass ein gewisser Druck vorhanden sein muss, um die Lösung durch einen Wärmetauscher und anschließend auf den Kopf der Desorptionsvorrichtung zu fördern. So wird nach dem Stand der Technik ein Druck von ca. 5 bis 6 bar hinter dem Wärmetauscher (21) benötigt. Dieser Vordruck ist erforderlich, um die geodätische Höhe der Desorptionsvorrichtung zu überwinden, um den Leitungswiderstand zu kompensieren und um ausreichende Regelreserven im Entspannungsregelventil zur Desorptionsvorrichtung zur Verfügung zu haben. Weiterer Vordruck wird benötigt, um auf den normalen Betriebsdruck der Desorptionsvorrichtung zu gelangen. Aufgrund des hohen Vordruckes ist daher der Dampfanteil in der beladenen Lösung nach der Aufwärmung im Wärmetauscher (21) entsprechend gering. Der Druck kann im Wärmetauscher nun auf einen Druck abgesenkt werden, so dass eine deutlich höhere Teilverdampfung im Wärmetauscher erlaubt. Erfindungsgemäß wird der Druck in dem Druckentspannungsbehälter (26) auf einen Druck, der höchstens 1,5 bar größer als der Druck am Kopf der Desorptionsvorrichtung (22) ist, entspannt. Damit kann die entspannte Gasphase ohne weiteres auf die Desorptionsvorrichtung (22) aufgegeben werden.

[0023] Abhängig vom Lösungsmittel kann der Druck bis auf 1 oder sogar 0,1 bar größer als der Druck am Kopf der Desorptionsvorrichtung (22) abgesenkt werden. Bei einer Druckabsenkung bis auf 0,1 bar größer als der Druck am Kopf der Desorptionsvorrichtung (22) erhöht sich

der Dampfanteil. Der Druck kann, wenn es günstig ist, auch unter den Druck am Kopf der Desorptionsvorrichtung (22) abgesenkt werden, wobei die Gasphase dann unter der Verwendung eines Gasverdichters auf den Kopf der Desorptionsvorrichtung gefördert werden muss.

[0024] Die Druckentspannung lässt sich auch in mehreren hintereinandergeschalteten Druckentspannungsbehälter durchführen. Dies ist dann von Vorteil, wenn der Entspannungsdruck unterhalb des Druckes in der Desorptionsvorrichtung abgesenkt werden soll, da dann nur dieser Anteil des Dampfes verdichtet werden muss, um diesen dann in die Desorptionsvorrichtung zu fördern.

[0025] Der durch die Druckabsenkung im Druckentspannungsbehälter (26) freiwerdende Dampf wird vom Kopf des Druckentspannungsbehälters (26) abgezogen und oberhalb der Strippsektion (22b) der Desorptionsvorrichtung (22) aufgegeben.

[0026] Der durch die Druckabsenkung im Druckentspannungsbehälter (26) freiwerdende flüssige Teil wird aus dem Sumpf des Druckentspannungsbehälters (26) abgezogen und der Strippsektion (22b) der Desorptionsvorrichtung (22) zugeführt, um die übrigen abzutrennenden Komponenten aus dem Lösungsmittel auszutreiben.

[0027] Die Aufwärmung durch die Wärmeübertragungssektion (22a) kann eine direkte oder indirekte Wärmeübertragung sein. Der aus der Strippsektion (22b) aufsteigende Brüden gibt seine Wärme an die aufzuwärmende beladene Lösung ab. Bei einer direkten Wärmeübertragung verfügt die Wärmeübertragungssektion (22a) eine Stoffübertragungssektion, die mit Stoffübertragungselementen ausgerüstet ist, worin eine direkte Wärmeübertragung vorgenommen wird, wobei als Stoffübertragungselemente alle in einer Kolonne befindlichen Einbauten, die dem Wärme- und Stoffaustausch dienen, wie z.B. Füllkörper, strukturierte Packungen, Böden (Glocken, Ventil, Siebböden) usw. verwendet werden können. Die herunter rieselnde beladene Lösung nimmt die Wärme von dem aufsteigenden Brüden auf, wobei der Brüden entsprechend gekühlt wird. Bei einer indirekten Wärmeübertragung kann die Wärmeübertragungssektion (22a) wie ein Wärmetauscher ausgeführt sein, worin eine indirekte Wärmeübertragung vorgenommen wird. Durch diesen Apparat wird einerseits der aufsteigende Brüden wie erfordert gekühlt, andererseits wird die aufzuwärmende beladene Lösung wie gewünscht aufgewärmt.

[0028] Der Entspannungsventil (25), Wärmetauscher (21) und der Druckentspannungsbehälter (26) sind generell auf dem Boden angeordnet. Eine vorteilhafte Anordnung der Apparate kann beispielsweise so sein, dass der Entspannungsventil (25), Wärmetauscher (21) und der Druckentspannungsbehälter (26) oberhalb des Höhenniveaus der Strippsektion (22b) angelegt sind. Dadurch wird keine weitere Pumpe zur Förderung der Lösung aus dem Druckentspannungsbehälter (26) und auf den Kopf der Desorptionsvorrichtung benötigt. Allerdings können die Vorrichtungen beliebig angeordnet sein, dass das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

[0029] Der über die Wärmeübertragungssektion (22a) aufgewärmte Teilstrom wird auf die Strippsektion (22b) aufgegeben.

[0030] Bei diesem Verfahren kann ein physikalisch oder chemisch wirkendes Absorptionsmittel verwendet werden. Insbesondere kann das Verfahren zur Entfernung von Sauergaskomponenten aus technischen Gasen angewandt werden.

[0031] Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Beispiels mittels der Zeichnungen und Tabellen erläutert.

[0032] Fig. 1 stellt einen Stand der Technik dar.

[0033] Fig. 2 stellt die erfindungsgemäße Verfahrensweise dar.

[0034] Fig. 3 stellt einen alternativen Stand der Technik dar.

[0035] Aus einem Rohgas mit ca. 13 vol% CO_2 soll ca. 90% des im Rohgas vorhandenen CO_2's entfernt werden, wobei die Rohgasmenge 150000 Nm^3/h beträgt. Die abzutrennenden Komponenten CO_2 sollen mit Hilfe einer wässrigen MDEA-Lösung als Absorptionsmittel mit einem Lösungsmittelumlauf von ca. 1100 t/h entfernt werden. Es ergeben sich mittels eines Prozesssimulationsprogramms folgende Ergebnisse:

Tabelle1:

		Stand der Technik (Fig. 1)	Erfindungsgemäße Verfahren (Fig. 2)	Stand der Technik (Fig. 3)
CO_2 Rohgas	kmol/h	870	870	870
CO_2 Reingas	kmol/h	95.6	96.3	95.2
CO_2 Abgas	kmol/h	774	773.4	774.8
Lösungsmittelumlauf, reg. (9, 10)	m^3/h	1166	1169	1185
Lösungsmittelstrom (4.)	m^3/h	0	248	250
Belad. Lösung, WT, ein (5b)	°C	41.1	41.1	40.9
Belad. Lösung, WT, aus (6a)	°C	113	115	115
Reg. Lösung, WT, ein (10)	°C	125.4	125.2	124.8
Reg. Lösung, WT, aus (11)	°C	48.4	52.1	62.9
Druck Belad. Lösung WT, aus	bar	4.5	2.2	4.5
Dampfanteil der belad. Lösung (6a)	%	2	6	2
Übertragene Wärme	MW	96.2	91.7	79.1
Logarithmische Temp. Diff.	°C/K	9.6	10.6	15.1
Wärmeaustauschfläche (21)	m^2	12700	10700	6500
Aufkocherleistung (23)	MW	31	23	34.5

[0036] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die die Absorptionsvorrichtung verlassende, beladene Lösung in zwei Ströme aufgeteilt, wobei der Anteil des Reststroms (5a, 5b) ca. (1169 - 248) / 1169 = 79% des gesamten Lösungsmittelumlaufstroms beträgt. Obwohl nur ca. 79% des gesamten Lösungsmittelstroms zur Verfügung steht, kann nahezu die gleiche Energiemenge mittels des Wärmetauschers an die Desorptionsvorrichtung wie nach dem Stand der Technik übertragen werden.

[0037] Bei Fig. 3 wird die beladene Lösung ohne Druckentspannung durch einen Wärmetauscher hindurchgeführt. Man erkennt hier, dass offensichtlich weniger Wärme (79.1 MW) an

die Desorptionsvorrichtung übertragen wird, so dass am Ende sogar ca. (34.5 - 31) / 31 = 11% mehr externe Energie für die gewünschte CO_2-Entfernung benötigt wird. D.h. die zum Lösungsmittel passend eingestellte Druckabsenkung ist somit essentiell für die erfindungsgemäße Verfahrensweise.

[0038] Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist es dagegen möglich, mit deutlich weniger externer Energie in der Desorptionsvorrichtung auszukommen. So lässt sich, für dieses Beispiel bis zu (31 - 23) / 31 = 26% der extern benötigten Energie im Aufkocher für die Regeneration der Lösung einsparen.

[0039] Aus der Tabelle ist ebenfalls zu entnehmen, dass der Dampfanteil bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise mit 6% deutlich höher ist als der im Vergleich zum Stand der Technik.

Bezugszeichenliste:

1	Feed Gas
2	Produkt Gas
3	Beladener Lösungsstrom
4	Beladener Teilstrom
5a	Beladener Reststrom vor dem Entspannungsventil
5b	Beladener Reststrom nach dem Entspannungsventil
6, 6a	Vorgewärmter Strom
6b, 6c	Dampfphase der entspannter Lösung
7a, 7b	Flüssiger Anteil der entspannter Lösung
8, 9	Regenerierter Lösungsmittelstrom
10	Regenerierter Lösungsmittelstrom
11	Lösungsmittelstrom nach Wärmetausch
12	Abgekühlte regenerierte Lösung
13	Abgetrennte Komponente
14	Gekühlte abgetrennte Komponente
15	Rückflusspumpe
16, 27	Pumpe
17	Wärmetauscher
18	Wärmetauscher
19	Rückflussbehälter
20	Absorptionsvorrichtung
21	Wärmetauscher
22	Desorptionsvorrichtung
22a	Wärmeübertragungssektion
22b	Strippsektion
23	Wärmetauscher
24	Abzweigung
25	Entspannungsventil
26	Druckentspannungsbehälter
28	Verdichter

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von abzutrennenden Komponenten aus technischen Gasen mittels Absorptions- und Desorptionsprozessen, welche flüssige Absorptionsmittel anwenden, wobei

   - mindestens eine Absorptionsvorrichtung (20) vorgesehen ist, die mindestens eine Stoffübertragungssektion beinhaltet, in der die abzutrennenden Komponenten von dem flüssigen Absorptionsmittel aufgenommen werden, und
   - mindestens eine Desorptionsvorrichtung (22) vorgesehen ist, wobei die Desorptionsvorrichtung (22) mindestens eine Wärmeübertragungssektion (22a), eine Strippsektion (22b) und einen Aufkocher (23) am Sumpf umfasst, und wobei die Wärmeübertragungssektion (22a) oberhalb von der Strippsektion (22b) angeordnet ist, und
   - die Temperatur in der Desorptionsvorrichtung (22) höher als die Temperatur in der Absorptionsvorrichtung (20) ist, und
   - die mit abzutrennenden Komponenten beladene Lösung durch einen Wärmetauscher aufgewärmt wird, bevor diese Lösung der Desorptionsvorrichtung (22) zugeführt wird, und der Rest der für die Desorption benötigten Energie durch den Aufkocher (23) im Sumpf der Desorptionsvorrichtung (22) geliefert wird, und
   - die durch das Strippmedium ausgetriebenen abzutrennenden Komponenten den Kopf der Strippsektion (22b) als Brüden verlassen, und
   - die Brüden weiter in die Wärmeübertragungssektion (22a) eingeführt und entsprechend gekühlt werden, und die Desorptionsvorrichtung (22) über den Kopf verlassen, und
   - die nach der Desorption von den abzutrennenden Komponenten befreite Lösung die Desorptionsvorrichtung (22) am Sumpf verlässt, gekühlt und wieder der Absorptionsvorrichtung (20) zurückgeführt wird,

     dadurch gekennzeichnet, dass

   - mindestens ein Teil der die Absorptionsvorrichtung (20) verlassenden beladenen Lösung (4) vor deren Aufwärmung abgezweigt wird und auf den Kopf der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgegeben wird, und
   - dieser beladene Teilstrom durch den vom unteren Teil der Desorptionsvorrichtung (22b) aufsteigenden Dampf durch Wärmetausch in der Wärmeübertragungssektion (22a) aufgewärmt wird, und
   - der die Absorptionsvorrichtung (20) verlassende Reststrom der kalten, beladenen Lösung (5a) mittels des Entspannungsventils (25) und über den Wärmetauscher (21) in einen Druckentspannungsbehälters (26) entspannt wird, so dass sich der den

Wärmetauscher (21) verlassende Strom in einen flüssigen und gasförmigen Zustand auftrennt,

- wobei der Druck im Druckentspannungsbehälter (26) derart abgesenkt wird, dass der gesamte Energiebedarf in Absorptions- und Desorptionsprozessen vermindert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck in dem Druckentspannungsbehälter (26) auf einen Druck entspannt wird, der höchstens 1,5 bar größer als der Druck am Kopf der Desorptionsvorrichtung (22) ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck in mehreren hintereinandergeschalteten Druckentspannungsbehältern entspannt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der durch die Druckabsenkung im Druckentspannungsbehälter (26) freiwerdende Dampf vom Kopf des Druckentspannungsbehälters (26) abgezogen und oberhalb der Strippsektion (22b) der Desorptionsvorrichtung (22) aufgegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der durch die Druckabsenkung im Druckentspannungsbehälter (26) freiwerdende flüssige Teil aus dem Sumpf des Druckentspannungsbehälters (26) abgezogen und der Strippsektion (22b) der Desorptionsvorrichtung (22) zugeführt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmeübertragungssektion (22a) eine Stoffübertragungssektion, die mit Stoffübertragungselementen ausgerüstet ist, aufweist, in der eine direkte Wärmeübertragung vorgenommen wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmeübertragungssektion (22a) als Wärmetauscher ausgeführt ist, in dem eine indirekte Wärmeübertragung vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der über die Wärmeübertragungssektion (22a) aufgewärmte Teilstrom () auf die Strippsektion (22b) der Desorptionsvorrichtung (22) aufgegeben wird.
9. Verwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 8, bei dem ein physikalisch wirkendes Absorptionsmittel verwendet wird.
10. Verwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 8 bei dem ein chemisch wirkendes Absorptionsmittel verwendet wird.
11. Verwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Entfernung von Sauergaskomponenten aus technischen Gasen.

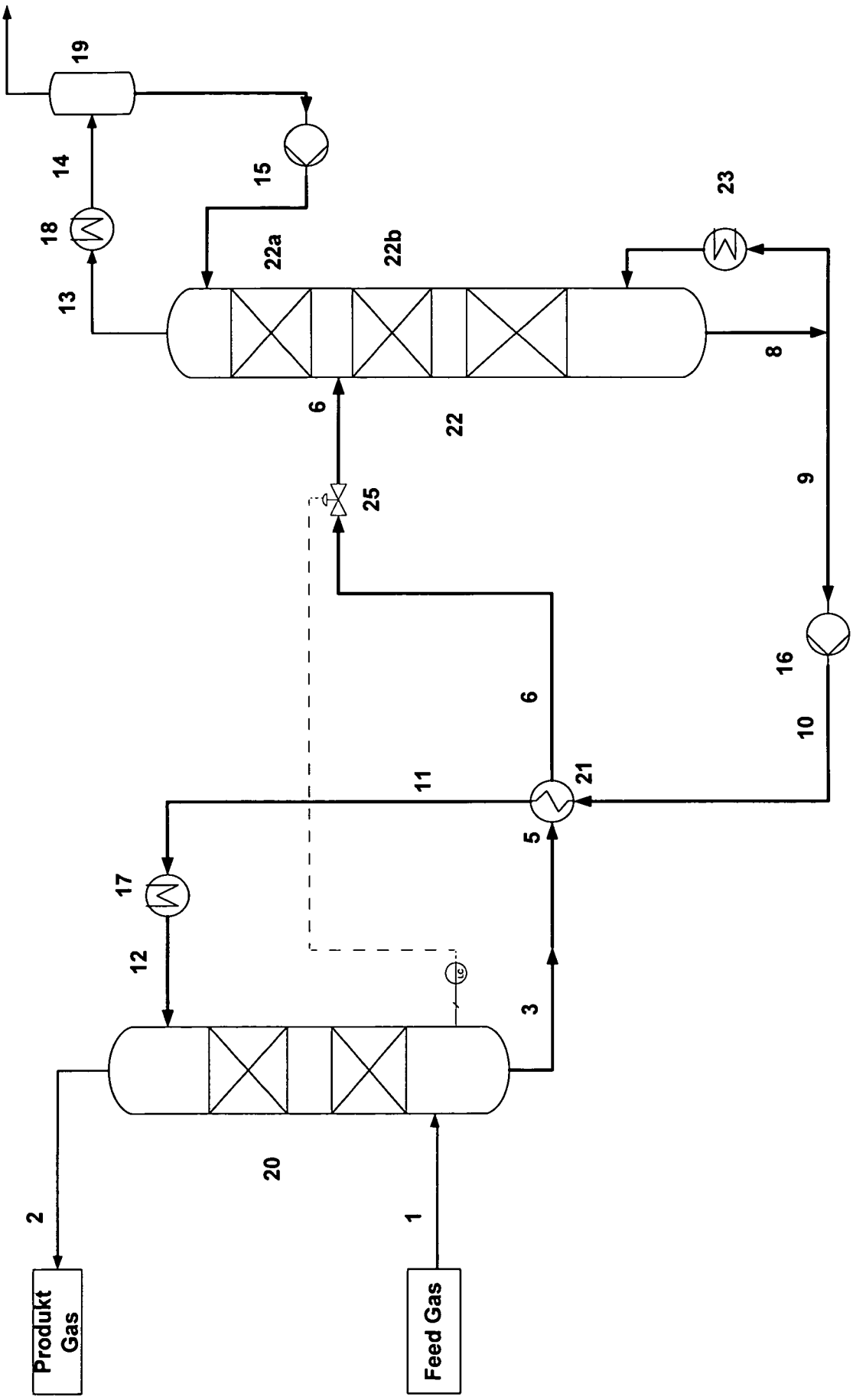

19
14
15
18
22a
22b
23
13
8
6
22
25
9
16
6
10
11
21
5
17
12
3
20
2
1
Produkt Gas
Feed Gas

Fig. 1

Fig. 2

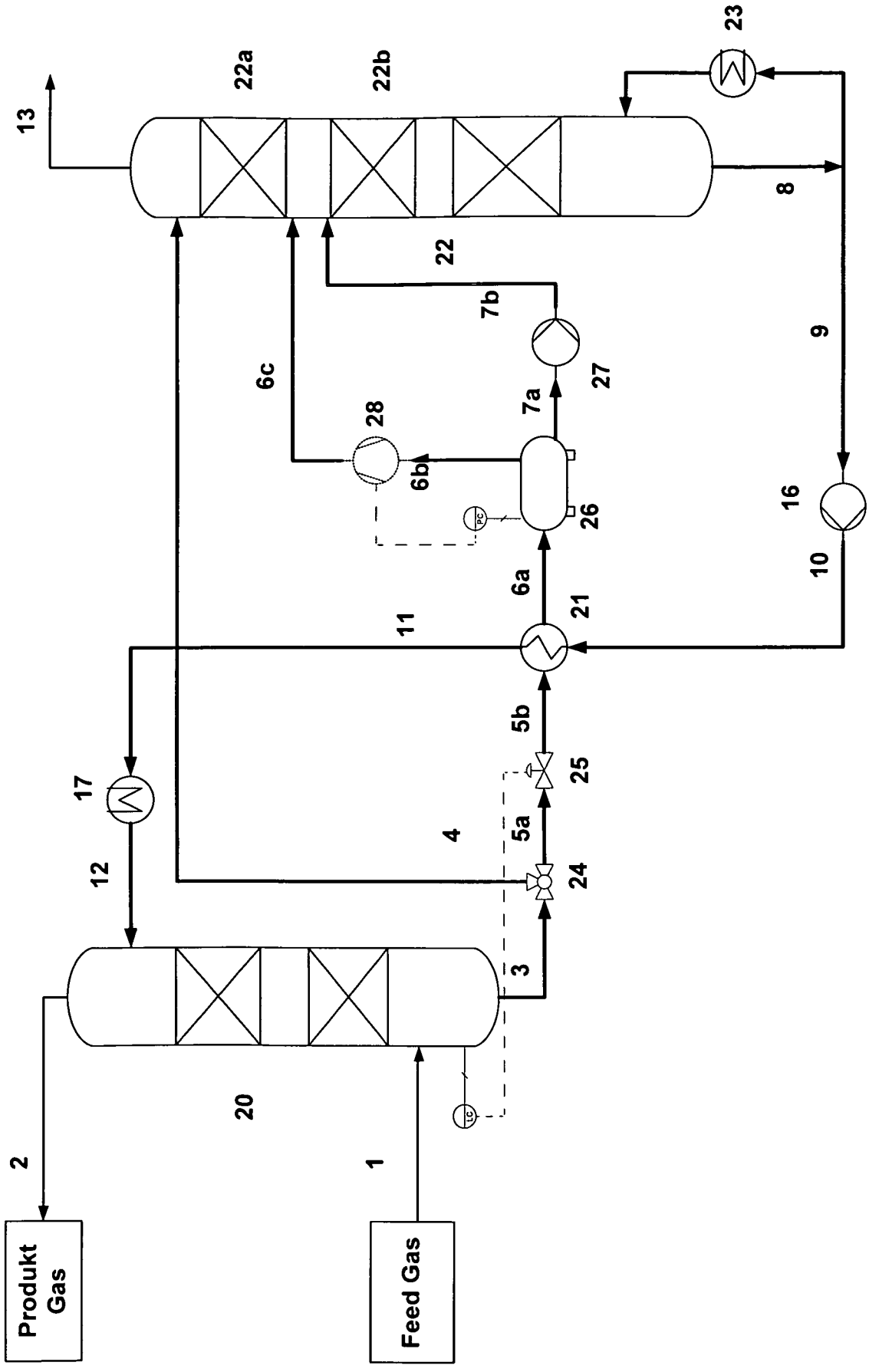
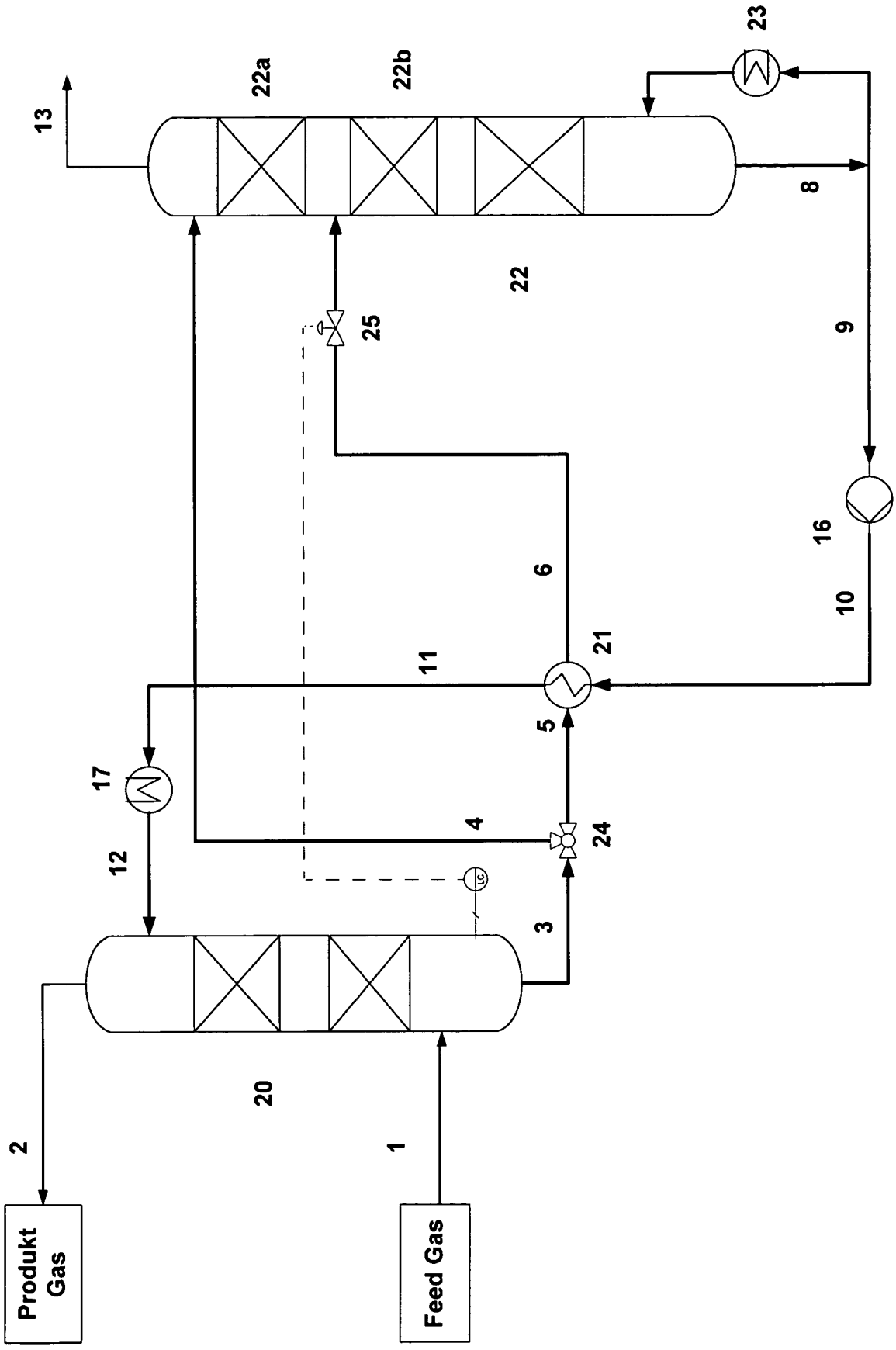

Produkt Gas
Feed Gas
1
2
3
4
5a
5b
6a
6b
6c
7a
7b
8
9
10
11
12
13
16
17
20
21
22
22a
22b
23
24
25
26
27
28
PC
LC

Fig. 3


Produkt Gas
Feed Gas
1
2
3
4
5
6
8
9
10
11
12
13
16
17
20
21
22
22a
22b
23
24
25
I.C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/14 C01B3/52 C10L3/10
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)
B01D C01B C10L

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)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4 152 217 A (EISENBERG BENJAMIN [US] ET AL) 1 May 1979 (1979-05-01) column 1, lines 6-11 column 6, lines 8-61; figures -----	1,2,4-6, 8,10,11 3,7,9
X Y	EP 1 736 231 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]; KANSAI ELECTRIC POWER CO [JP]) 27 December 2006 (2006-12-27) cited in the application paragraphs [0001], [0003], [0035]; figures 2,3,13,14 -----	1,2,6,8, 10,11 9
X	EP 1 606 041 B1 (UHDE GMBH [DE]) 23 April 2008 (2008-04-23) cited in the application paragraph [0002]; figure 2 ----- -/--	1,9-11

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
19 September 2012	28/09/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Persichini, Carlo

6

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002689

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 133 208 A2 (NORTON CO [US]) 20 February 1985 (1985-02-20) claims; figure	3,9
Y	US 2011/020203 A1 (EKSILIOGLU AYHAN [NL] ET AL) 27 January 2011 (2011-01-27) figure	7
A	WO 2010/086039 A1 (SIEMENS AG [DE]; RICHTER PETER [DE]; SCHNEIDER RUEDIGER [DE]; SCHRAMM) 5 August 2010 (2010-08-05) cited in the application page 4, line 21 - page 5, line 21; figures	1-11

6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/002689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4152217 A	01-05-1979	CA 1117461 A1	02-02-1982
		JP 55009079 A	22-01-1980
		US 4152217 A	01-05-1979
EP 1736231 A1	27-12-2006	AU 2005230300 A1	20-10-2005
		AU 2008203827 A1	04-09-2008
		CA 2559744 A1	20-10-2005
		CA 2689784 A1	20-10-2005
		EP 1736231 A1	27-12-2006
		JP 4690659 B2	01-06-2011
		JP 2005254212 A	22-09-2005
		US 2007283813 A1	13-12-2007
		US 2011113965 A1	19-05-2011
		US 2011113966 A1	19-05-2011
		US 2011120315 A1	26-05-2011
		WO 2005097299 A1	20-10-2005
EP 1606041 B1	23-04-2008	AT 392939 T	15-05-2008
		CA 2532993 A1	07-10-2004
		CN 1795039 A	28-06-2006
		DE 10313438 A1	04-11-2004
		EP 1606041 A2	21-12-2005
		ES 2303631 T3	16-08-2008
		NO 329963 B1	31-01-2011
		US 2006196357 A1	07-09-2006
		WO 2004085036 A2	07-10-2004
EP 0133208 A2	20-02-1985	AU 2906984 A	03-01-1985
		EP 0133208 A2	20-02-1985
US 2011020203 A1	27-01-2011	AU 2009224706 A1	17-09-2009
		CA 2718386 A1	17-09-2009
		CN 101970081 A	09-02-2011
		EP 2252386 A1	24-11-2010
		JP 2011517615 A	16-06-2011
		US 2011020203 A1	27-01-2011
		WO 2009112518 A1	17-09-2009
WO 2010086039 A1	05-08-2010	AU 2009338577 A1	11-08-2011
		CA 2750780 A1	05-08-2010
		CN 102300619 A	28-12-2011
		EP 2382028 A1	02-11-2011
		JP 2012516226 A	19-07-2012
		KR 20110110244 A	06-10-2011
		US 2011277479 A1	17-11-2011
		WO 2010086039 A1	05-08-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/002689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/14 C01B3/52 C10L3/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C01B C10L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 4 152 217 A (EISENBERG BENJAMIN [US] ET AL) 1. Mai 1979 (1979-05-01) Spalte 1, Zeilen 6-11 Spalte 6, Zeilen 8-61; Abbildungen -----	1,2,4-6, 8,10,11 3,7,9
X Y	EP 1 736 231 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]; KANSAI ELECTRIC POWER CO [JP]) 27. Dezember 2006 (2006-12-27) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0003], [0035]; Abbildungen 2,3,13,14 -----	1,2,6,8, 10,11 9
X	EP 1 606 041 B1 (UHDE GMBH [DE]) 23. April 2008 (2008-04-23) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0002]; Abbildung 2 -----	1,9-11

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. September 2012	28/09/2012

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

6

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 133 208 A2 (NORTON CO [US]) 20. Februar 1985 (1985-02-20) Ansprüche; Abbildung	3,9
Y	US 2011/020203 A1 (EKSILIOGLU AYHAN [NL] ET AL) 27. Januar 2011 (2011-01-27) Abbildung	7
A	WO 2010/086039 A1 (SIEMENS AG [DE]; RICHTER PETER [DE]; SCHNEIDER RUEDIGER [DE]; SCHRAMM) 5. August 2010 (2010-08-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 21 - Seite 5, Zeile 21; Abbildungen	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/002689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4152217 A	01-05-1979	CA 1117461 A1	02-02-1982
		JP 55009079 A	22-01-1980
		US 4152217 A	01-05-1979
EP 1736231 A1	27-12-2006	AU 2005230300 A1	20-10-2005
		AU 2008203827 A1	04-09-2008
		CA 2559744 A1	20-10-2005
		CA 2689784 A1	20-10-2005
		EP 1736231 A1	27-12-2006
		JP 4690659 B2	01-06-2011
		JP 2005254212 A	22-09-2005
		US 2007283813 A1	13-12-2007
		US 2011113965 A1	19-05-2011
		US 2011113966 A1	19-05-2011
		US 2011120315 A1	26-05-2011
		WO 2005097299 A1	20-10-2005
EP 1606041 B1	23-04-2008	AT 392939 T	15-05-2008
		CA 2532993 A1	07-10-2004
		CN 1795039 A	28-06-2006
		DE 10313438 A1	04-11-2004
		EP 1606041 A2	21-12-2005
		ES 2303631 T3	16-08-2008
		NO 329963 B1	31-01-2011
		US 2006196357 A1	07-09-2006
		WO 2004085036 A2	07-10-2004
EP 0133208 A2	20-02-1985	AU 2906984 A	03-01-1985
		EP 0133208 A2	20-02-1985
US 2011020203 A1	27-01-2011	AU 2009224706 A1	17-09-2009
		CA 2718386 A1	17-09-2009
		CN 101970081 A	09-02-2011
		EP 2252386 A1	24-11-2010
		JP 2011517615 A	16-06-2011
		US 2011020203 A1	27-01-2011
		WO 2009112518 A1	17-09-2009
WO 2010086039 A1	05-08-2010	AU 2009338577 A1	11-08-2011
		CA 2750780 A1	05-08-2010
		CN 102300619 A	28-12-2011
		EP 2382028 A1	02-11-2011
		JP 2012516226 A	19-07-2012
		KR 20110110244 A	06-10-2011
		US 2011277479 A1	17-11-2011
		WO 2010086039 A1	05-08-2010