

(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
15. Dezember 2016 (15.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/198245 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 3/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/061180

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2016 (19.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 210 803.1 12. Juni 2015 (12.06.2015) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **GORVAL, Evgeni**; Robert-Koch-Str. 5, 44135 Dortmund (DE). **JOHANNING, Joachim**; Rolandsfeld 29, 46045 Oberhausen (DE). **KEIL, Bernd**; Karl-Marx-

Straße 34, 44141 Dortmund (DE). **POSCHLAD, Katja**; Toppelstraße 119, 45529 Hattingen (DE). **POTTHOFF, Christiane**; Knospenweg 9, 44265 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (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, 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, KN, KP, KR, 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.

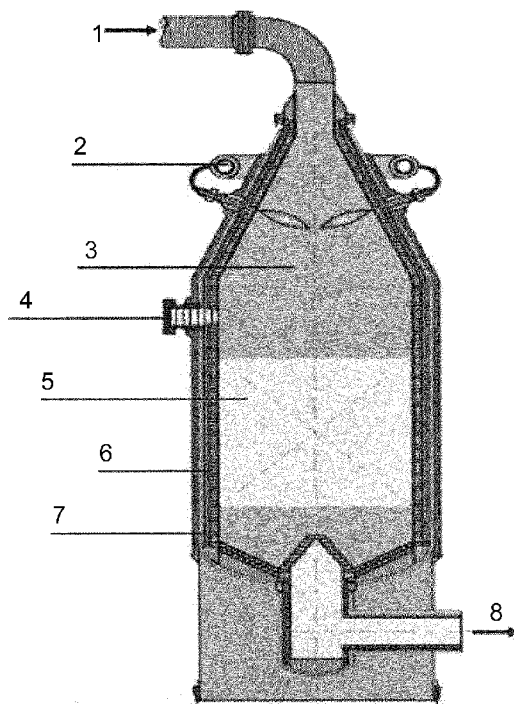
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DETERMINING PRESSURE, TEMPERATURE AND S/C RATIO FOR SOOT-FREE ATR OPERATION

(54) Bezeichnung : FESTLEGUNG VON DRUCK, TEMPERATUR UND S/C-VERHÄLTNIS FÜR EINEN RUSSFREIEN ATR-BETRIEB

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining pressure, temperature and steam-to-carbon ratio (S/C ratio) for a soot-free operation of an autothermal reformer (ATR).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Festlegung von Druck, Temperatur und Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C-Verhältnis) für einen rußfreien Betrieb eines autothermen Reformers (ATR).

WO 2016/198245 A1



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, 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)

Festlegung von Druck, Temperatur und S/C-Verhältnis für einen rußfreien ATR-Betrieb

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Festlegung von Druck, Temperatur und Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C-Verhältnis) für einen rußfreien Betrieb eines autothermen Reformers (ATR).

Die Produktion von Synthesegas ist ein wichtiger Schritt bei der Herstellung einer Vielzahl von Stoffen wie Ammoniak, Methanol und auch von synthetischen Kraftstoffen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen. Die Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, insbesondere Erdgasen, mit Wasserdampf ist heute das vorherrschende Verfahren zur Herstellung von Synthesegasen. Als Synthesegase werden Gasgemische mit den Hauptbestandteilen H_2 und CO bezeichnet, je nach Technologie und Anwendung beinhalten sie ggf. weitere Komponenten wie z.B. Anteile an H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 und Argon. Synthesegase sind die Basis für die großtechnische Herstellung von Ammoniak, Reinwasserstoff, Methanol und synthetischen Kraftstoffen.

Die Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen kann üblicherweise entweder in einem Spaltofen mit externer Beheizung (Dampfreformer) oder in einem autothermen Reformer (ATR) mit einer inneren Beheizung erfolgen. Welche der beiden Reformierungstechnologien die wirtschaftlichste ist, hängt in jedem einzelnen Fall von vielen Parametern ab, wie z.B. dem gewünschten Verhältnis von H_2 zu CO , der Anlagenkapazität, der Produkt- und Eduktpreise etc. Kohlenwasserstoffhaltige Einsatzstoffe umfassen dabei Erdgas, Flüssiggas, Biogas, Butan, Benzin oder eine andere Art von Kohlenwasserstoff.

Die autotherme Reformierung ist eine Kombination aus partieller Oxidation und Dampfreformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, wobei sowohl die partielle Oxidation als auch die Dampfreformierung innerhalb eines Reaktors erfolgen. Der Vorteil der autothermen Reformierung liegt im Wegfall der externen Wärmequelle. Die exotherme partielle Oxidationsreaktion (1) und die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (3) decken dabei teilweise den Energiebedarf für die endotherme Dampfreformierungsreaktion (2). Der weitere Energiebedarf wird zumindest teilweise durch die Verbrennungsreaktionen (4) und (5) gedeckt. Diese Reaktionen sind beispielhaft für die Reformierung von Methan formuliert:





Die Reaktionen laufen katalytisch bei Betriebstemperaturen von 500-1250°C und Drücken bis 70 bar ab.

Das Verbrennen der kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffe erfolgt mit einer unterstöchiometrischen Menge an Sauerstoff mit Hilfe einer Flammenreaktion in der Verbrennungszone eines Reaktors. Die Dampfreformierungsreaktion erfolgt anschließend in demselben Reaktor im Festbett eines Dampfreformierungskatalysators.

Die Anwendung der autothermen Reformierung hat viele Vorteile im Vergleich zur Dampfreformierung mit ausschließlich externer Beheizung. Sie zeichnet sich aus durch eine kompakte Bauweise des Reformers, durch deutlich geringere Baukosten und bessere Regelbarkeit im Vergleich zur Dampfreformierung, ist mechanisch verhältnismäßig einfach durchführbar und erlaubt ein rasches An- und Abfahren des Reformers.

Die Verbrennung von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen bei unterstöchiometrischen Mengen an Sauerstoff kann jedoch zur Bildung von Ruß führen, insbesondere im Bereich der Teiloxidation oberhalb des Katalysators (POX-Zone). Der sich bildende Ruß deaktiviert dabei den darauffolgenden Katalysator durch Belegung und chemische Veränderung. Die Rußbildung hängt dabei hauptsächlich von den Betriebsparametern Druck, Temperatur und dem Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) ab. Einerseits wirken ein steigender Druck, eine steigende Temperatur und ein steigendes S/C-Verhältnis der Rußbildung entgegen, andererseits erhöht jede Steigerung von Temperatur, Druck und S/C-Verhältnis die Betriebskosten. Außerdem verschlechtert sich mit steigendem Druck der Umsatz der Dampfreformierungsreaktion (2) und darüber hinaus ist eine Temperatursteigerung wegen der Belastbarkeit des Katalysators nur sehr begrenzt möglich. Beispielsweise kann der Ruß bei der Unterschreitung eines kritischen Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C) gebildet werden.

Beispiele der Betriebsbedingungen, welche nicht zu einer Rußbildung führen, sind in T.S. Christensen et al., *Hydrocarbon Processing*, 1994, S.39ff zusammengefasst. In dieser Druckschrift sind beispielhaft verschiedene Wertepaare für die Temperatur, den Druck und

das S/C-Verhältnis angegeben, bei denen ein rußfreier Betrieb eines ATR-Reformers gewährleistet werden kann.

US 6,143,202 offenbart ein Verfahren zur rußfreien autothermen Reformierung einer Kohlenwasserstoffeinspeisung.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Festlegung von Druck, Temperatur und S/C-Verhältnis für einen rußfreien Betrieb eines autothermen Reformers sind jedoch nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend und es besteht ein Bedarf an verbesserten Verfahren und Vorrichtungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Rußgrenze beim Betrieb eines autothermen Reformers zu ermitteln, d.h. eine Kombinations-Matrix von Druck, Temperatur und S/C-Verhältnis zu bestimmen, bei der gerade noch kein Ruß gebildet wird.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Patentansprüche gelöst.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reformierung eines Gasgemischs, welches Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Wasser und ggf. weitere Komponenten umfasst, in einem autothermen Reformer

- bei einem Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis $\frac{S}{C}$ [mol/mol] am Eintritt des autothermen Reformers im Bereich von 0,1 bis 2,5, und
- bei einer adiabatischen Temperatur T [°C] am Austritt des autothermen Reformers von mindestens 500 °C, und
- bei einem Druck P [bar abs] im autothermen Reformer im Bereich von 10 bar abs bis $73,5 - 18 \cdot \frac{S}{C}$ bar abs,

wobei eine der folgenden Bedingungen (a), (b) oder (c) erfüllt ist:

$$(a) \text{ für } \frac{S}{C} < 1,38 \text{ und } P [\text{bar abs}] \leq 47 - 34 \cdot \frac{S}{C}: 1779,548 \cdot Z - 231,076 \cdot \frac{S}{C} - 13,280 \cdot Q - 273,15 > T[^\circ\text{C}] \geq \frac{78 - Q - 34 \cdot \frac{S}{C}}{0,04} - 273,15$$

$$(b) \text{ für } \frac{S}{C} < 1,38 \text{ und } P [\text{bar abs}] > 47 - 34 \cdot \frac{S}{C}: 1779,548 \cdot Z - 231,076 \cdot \frac{S}{C} - 13,280 \cdot Q - 273,15 > T[^\circ\text{C}] \geq 500$$

$$(c) \text{ für } \frac{S}{C} \geq 1,38: 1779,548 - 231,076 \cdot \frac{S}{C} - 13,280 \cdot Q - 273,15 > T[^\circ\text{C}] \geq 500 ,$$

wobei für Z jeweils gilt:

$$Z = 0.958 + Q^3 \cdot 1.83^{-6} \text{ für } 22.101 < \left[\frac{Q}{(S/C)^{0.1}} \right] < 26.311, \text{ sonst } Z=1,$$

und wobei Q jeweils der dimensionslose Zahlenwert des Drucks P [bar abs] ist.

Es wurde überraschend gefunden, dass bei Erfüllung einer der Bedingungen (a), (b) oder (c) ein rußfreier Betrieb eines autothermen Reformers möglich ist, und dass mit Hilfe der genannten Bedingungen der autotherme Reformer ganz gezielt im rußfreien Bereich bei gleichzeitig wirtschaftlich günstigen Betriebsbedingungen gefahren werden kann, was eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von autothermen Reformern bedeutet.

Die Rußgrenze im Betrieb eines autothermen Reformers wird dabei vorzugsweise bestimmt durch die Werte für Druck, Temperatur und Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C), bei denen im Betrieb des autothermen Reformers gerade noch kein Ruß gebildet wird, deren geringfügige Unterschreitung jedoch eine Rußbildung nach sich zieht. Bezüglich der Temperatur bedeutet geringfügige Unterschreitung eine Unterschreitung um höchstens 50°C, bevorzugter höchstens 45°C, höchstens 40°C, höchstens 35°C, höchstens 30°C, höchstens 25°C oder höchstens 20°C. Bezüglich des Drucks bedeutet geringfügige Unterschreitung eine Unterschreitung um höchstens 1bar, bevorzugter höchstens 0,9bar, höchstens 0,8bar, höchstens 0,7bar, höchstens 0,6bar, höchstens 0,5bar, höchstens 0,4bar, höchstens 0,3bar, höchstens 0,2bar oder höchstens 0,1bar. Bezüglich des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C) bedeutet geringfügige Unterschreitung eine Unterschreitung um höchstens 0,5, bevorzugter höchstens 0,45, höchstens 0,4, höchstens 0,35, höchstens 0,3, höchstens 0,25, höchstens 0,2, höchstens 0,15 oder höchstens 0,1, oder höchstens 0,05.

Das Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) ist das Stoffmengenverhältnis von Molekülen Wasserdampf zu Atomen Kohlenstoff im Gasgemisch, wobei allerdings nur diejenigen Kohlenstoffatome von Verbindungen eingerechnet werden, welche reine Kohlenwasserstoffe, d.h. frei von Sauerstoff sind; Kohlenstoffatome von Alkoholen, Aldehyden, etc. werden entsprechend nicht eingerechnet. Das Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) hat die Einheit [mol/mol] und ist dementsprechend dimensionslos.

Das Gasgemisch, welches im erfindungsgemäßen Verfahren reformiert wird (Prozessgas), umfasst Kohlenwasserstoff, Sauerstoff und Wasser und ggf. Kohlenmonoxid, ggf. Kohlendioxid, ggf. Stickstoff, ggf. Wasserstoff und ggf. Argon. Der Kohlenwasserstoff umfasst kohlenwasserstoffhaltige Energieträger, welche Erdgas, Leichtbenzin, Methanol,

Biogas und Biomasse umfassen. Bevorzugt umfasst der Kohlenwasserstoff Erdgas, welches bevorzugt Methan umfasst. Bevorzugt umfasst das Gasgemisch einen Oxidator, der bevorzugt der Sauerstoff ist. Das Gasgemisch kann weitere, inerte Komponenten umfassen. Inerte Komponenten im Sinne der Erfindung sind im Hinblick auf die Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion inert.

Die Komponenten des Gasgemischs können alle an derselben Position oder als Teilströme an verschiedenen Positionen in den Reformer geleitet werden. Bevorzugt erfolgt die Einleitung aller Komponenten des Gasgemischs einschließlich des Oxidatorstroms in das obere Ende des Reformers. Der Oxidatorstrom umfasst dabei bevorzugt Sauerstoff, er kann aber ggf. auch weitere Komponenten wie Stickstoff, Wasser, Kohlendioxid und/oder Argon umfassen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten an verschiedenen Positionen in den Reformer geleitet. Bevorzugt werden alle Komponenten mit Ausnahme des Oxidatorstroms an einer Position und der Oxidatorstrom an einer anderen Position in den Reformer geleitet. Die Komponenten des Gasgemischs durchströmen anschließend den Reformer von oben nach unten. Nach Durchströmen des Reformers erfolgt der Austritt des Gasgemischs aus dem Reformer am unteren Ende.

Das S/C-Verhältnis liegt am Eintritt des autothermen Reformers im Bereich von 0,1 bis 2,5, bevorzugter im Bereich von 0,2 bis 2,4, bevorzugter im Bereich von 0,3 bis 2,3, im Bereich von 0,4 bis 2,2, im Bereich von 0,5 bis 2,1, im Bereich von 0,6 bis 2,0, im Bereich von 0,7 bis 1,9, im Bereich von 0,8 bis 1,8, im Bereich von 0,9 bis 1,7, im Bereich von 1,0 bis 1,6 im Bereich von 1,1 bis 1,5 oder im Bereich von 1,2 bis 1,4.

Die adiabatische Temperatur T [°C] am Austritt des autothermen Reformers beträgt mindestens 500 °C, bevorzugter mindestens 550°C, mindestens 600°C, mindestens 650°C, mindestens 700°C, mindestens 750°C, mindestens 800°C, mindestens 850°C oder mindestens 900°C.

Der Druck P [bar abs] im autothermen Reformer liegt im Bereich von 10 bar abs bis 73,5-18•(S/C) bar abs. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Druck P [bar abs] im autothermen Reformer im Bereich von 10 bar abs bis 73,5 bar abs, bevorzugter im Bereich von 10 bar abs bis 71,7 bar abs, im Bereich von 10 bar abs bis 70 bar abs, im Bereich von 10 bar abs bis 60 bar abs, im Bereich von 10 bar abs bis 50 bar abs, im Bereich von 10 bar abs bis 40 bar abs, im Bereich von 10 bar abs bis 30 bar abs oder im Bereich von 10 bar abs bis 28,5 bar abs.

Die Variable Z kann jeden Wert einer rationalen Zahl annehmen, wobei für Z jeweils gilt:

$$Z = 0,958 + Q^3 \cdot 1,83^{-6} \text{ für } 22,101 < \left[\frac{Q}{(s/C)^{0,1}} \right] < 26,311, \text{ sonst } Z=1.$$

In einer bevorzugten Ausführungsform ist $Z \leq 0,99$, bevorzugter ist $Z \leq 0,985$, noch bevorzugter ist $Z \leq 0,98$, $Z \leq 0,978$, $Z \leq 0,975$, $Z \leq 0,972$, $Z \leq 0,969$, $Z \leq 0,966$, $Z \leq 0,963$ und am bevorzugtesten ist $Z \leq 0,960$.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der autotherme Reformier mindestens einen Oxidatorstromeinlass auf, welcher dazu vorgesehen ist, den Oxidatorstrom in einer definierten Richtung in den autothermen Reformier zu leiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Oxidatorstromeinlass derart, dass sich innerhalb des autothermen Reformiers ein Strömungsregime bildet, welches sich spiralförmig von oben nach unten abwärts bewegt. Die Komponenten des Gasgemischs mit Ausnahme des Oxidatorstroms werden dabei bevorzugt axial von oben in den Reformier geleitet. Bevorzugt entsprechen die Richtung des Oxidatorstromeinlasses und das damit verbundene Strömungsregime dem Aufbau eines Drallbrenners, bei dem die Zuführung des Oxidatorstroms bevorzugt außer einer Axial- auch eine Radial- und eine Tangentialkomponente (Verdrallung) besitzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Oxidatorstromeinlass eine Diffusionslanze. Bevorzugt wird über die Diffusionslanze der Oxidatorstrom in den Reformier geleitet. Bevorzugt werden der Oxidatorstrom und die restlichen Komponenten des Gasgemischs im Reformier gemischt und mindestens ein Teil des Oxidators und ein Teil der Kohlenwasserstoffe des Gasgemischs unter Flammenbildung verbrannt. Bevorzugt werden mindestens 5 Vol.-% des Oxidators am Oxidatorstromeinlass verbrannt, bevorzugter mindestens 10 Vol.-%, mindestens 20 Vol.-%, mindestens 30 Vol.-%, mindestens 40 Vol.-%, mindestens 50 Vol.-%, mindestens 60 Vol.-%, mindestens 70 Vol.-%, mindestens 80 Vol.-% oder mindestens 90 Vol.-%. Bevorzugt werden mindestens 5 Vol.-% der Kohlenwasserstoffe des Gasgemischs am Oxidatorstromeinlass verbrannt, bevorzugter mindestens 10 Vol.-%, mindestens 20 Vol.-%, mindestens 30 Vol.-% oder mindestens 40 Vol.-%.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden höchstens 90 Vol.-% des Oxidators des Gasgemischs am Oxidatorstromeinlass verbrannt, bevorzugter höchstens 80 Vol.-%, höchstens 70 Vol.-%, höchstens 60 Vol.-%, höchstens 50 Vol.-%, höchstens 40 Vol.-%, höchstens 30 Vol.-%, höchstens 20 Vol.-% oder höchstens 10 Vol.-%.

Bevorzugt werden höchstens 40 Vol.-% der Kohlenwasserstoffe des Gasgemischs am Oxidatorstromeinlass verbrannt, bevorzugt höchstens 30 Vol.-%, höchstens 20 Vol.-% oder höchstens 10 Vol.-%. Das Verhältnis O/C im ATR beträgt typischerweise $<0,8$.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren

- die Messung der adiabatischen Temperatur T , des Drucks P und/oder des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C) und
- die Regelung des Gehalts an Sauerstoff im Gasgemisch und/oder des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses im Gasgemisch unter Einhaltung einer der Bedingungen (a), (b) oder (c) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, so dass das Verfahren praktisch ohne Rußbildung erfolgt.

Bevorzugt erfolgen die Regelung des Gehalts an Sauerstoff im Gasgemisch und/oder die Regelung des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C) im Gasgemisch in Abhängigkeit der gemessenen adiabatischen Temperatur T und/oder in Abhängigkeit des gemessenen Drucks P und/oder in Abhängigkeit der Messung des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C). Dabei wird der Gehalt an Sauerstoff im Gasgemisch und/oder das Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) derart geregelt, dass eine der Bedingungen (a), (b) oder (c) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren eingehalten wird und das Verfahren praktisch ohne Rußbildung erfolgt. Unterschreitet beispielsweise das Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) den durch eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck vorgegebenen minimalen Grenzwert, wird das Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis so lange reguliert, bis eine der Bedingungen (a), (b) oder (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingehalten wird. Bevorzugt erfolgen die Regelung des Gehalts an Sauerstoff im Gasgemisch und die Regelung des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C) kontinuierlich, sie können aber auch nur zeitweise erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein autothermer Reformer zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet.

Figur 1 illustriert schematisch und beispielhaft das erfindungsgemäße Verfahren zum Betrieb eines autothermen Reformers, ist jedoch nicht einschränkend auszulegen.

Bei dem in Figur 1 dargestellten autothermen Reformer erfolgt sowohl der Eintritt des Prozessgases (1) als auch der Eintritt des Oxidatorstroms (2) im oberen Bereich des Reformers. Bevorzugt wird der Oxidatorstrom über Diffusionslanzen in den autothermen

Reformer geleitet und zumindest ein Teil des Oxidators wird in der Brennkammer (3) unter Flammenbildung verbrannt. Die Flammenrichtung weist dabei neben einer axialen auch eine radiale und eine tangentielle Komponente auf. Der autotherme Reformer umfasst ein Mannloch (4), der den Zugang zum Innenraum des Reformers gewährleistet. Die Reformierung des Prozessgases erfolgt im Katalysatorbett (5). Nach Durchströmen des Katalysatorbetts (5) tritt das Prozessgas am unteren Ende aus dem autothermen Reformer aus (8). Der autotherme Reformer umfasst zusätzlich eine Feuerfestauskleidung (6) und einen Wassermantel (7).

Bezugszeichenliste

- | | |
|---|------------------------|
| 1 | Eintritt Prozessgas |
| 2 | Eintritt Oxidatorstrom |
| 3 | Brennkammer |
| 4 | Mannloch |
| 5 | Katalysatorbett |
| 6 | Feuerfestauskleidung |
| 7 | Wassermantel |
| 8 | Austritt Prozessgas. |

Patentansprüche:

1. Ein Verfahren zur Reformierung eines Gasgemischs, welches Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Wasser und ggf. weitere Komponenten umfasst, in einem autothermen Reformer

- bei einem Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis $\frac{S}{C}$ [mol/mol] am Eintritt des autothermen Reformers im Bereich von 0,1 bis 2,5, und
- bei einer adiabatischen Temperatur T [°C] am Austritt des autothermen Reformers von mindestens 500 °C, und
- bei einem Druck P [bar abs] im autothermen Reformer im Bereich von 10 bar abs bis $73,5 - 18 \cdot \frac{S}{C}$ bar abs,

wobei eine der folgenden Bedingungen (a), (b) oder (c) erfüllt ist:

$$(a) \text{ für } \frac{S}{C} < 1,38 \text{ und } P[\text{bar abs}] \leq 47 - 34 \cdot \frac{S}{C} : 1779,548 \cdot Z - 231,076 \cdot \frac{S}{C} - 13,280 \cdot Q - 273,15 > T[^\circ\text{C}] > \frac{78 - Q - 34 \cdot \frac{S}{C}}{0,04} - 273,15$$

$$(b) \text{ für } \frac{S}{C} < 1,38 \text{ und } P[\text{bar abs}] > 47 - 34 \cdot \frac{S}{C} : 1779,548 \cdot Z - 231,076 \cdot \frac{S}{C} - 13,280 \cdot Q - 273,15 > T[^\circ\text{C}] \geq 500$$

$$(c) \text{ für } \frac{S}{C} \geq 1,38 : 1779,548 - 231,076 \cdot \frac{S}{C} - 13,280 \cdot Q - 273,15 > T[^\circ\text{C}] \geq 500 ,$$

wobei für Z jeweils gilt:

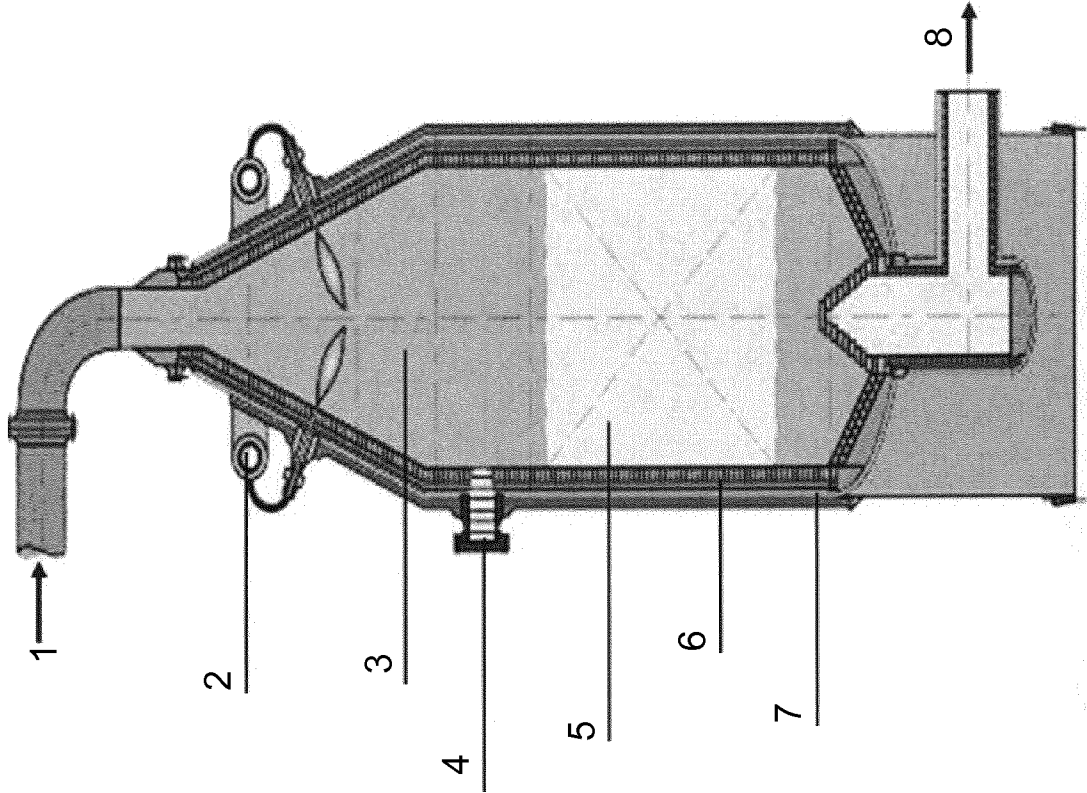
$$Z = 0,958 + Q^3 \cdot 1,83^{-6} \text{ für } 22,101 < \left[\frac{Q}{(S/C)^{0,1}} \right] < 26,311, \text{ sonst } Z=1,$$

und wobei Q jeweils der dimensionslose Zahlenwert des Drucks P [bar abs] ist.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,978$ ist.
3. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,975$ ist.
4. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,972$ ist.
5. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,969$ ist.
6. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,966$ ist.

7. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,963$ ist.
8. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei $Z \leq 0,960$ ist.
9. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend
 - die Messung der adiabatischen Temperatur T, des Drucks P und/oder des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses (S/C) und
 - die Regelung des Gehalts an Sauerstoff im Gasgemisch und/oder des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses im Gasgemisch unter Einhaltung einer der Bedingungen (a), (b) oder (c) gemäß Anspruch 1, so dass das Verfahren praktisch ohne Rußbildung erfolgt.
10. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der autotherme Reformer mindestens einen Oxidatorstromeinlass aufweist, welcher dazu vorgesehen ist, einen Oxidatorstrom in einer definierten Richtung in den autothermen Reformer zu leiten.
11. Das Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Oxidatorstromeinlass eine Diffusionslanze ist.
12. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei der Oxidatorstromlass derart erfolgt, dass sich innerhalb des autothermen Reformers ein Strömungsregime bildet, welches sich spiralförmig von oben nach unten abwärts bewegt.
13. Verwendung eines autothermen Reformers zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/061180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B3/38
 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

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 143 202 A (CHRISTENSEN PETER SEIER [DK] ET AL) 7 November 2000 (2000-11-07) cited in the application the whole document	1-13
X	----- CHRISTENSEN ET AL: "Improve syngas production using autothermal reforming", HYDROCARBON PROCESSING, GULF PUBLISHING CO. HOUSTON, US, 1 March 1994 (1994-03-01), pages 39-42,44,46, XP002124677, ISSN: 0018-8190 cited in the application page 41, right-hand column	1
X	----- WO 00/01613 A1 (TOPSOE HALDOR AS [DK]; SEIER CHRISTENSEN PETER [DK]; SANDAHL CHRISTENS) 13 January 2000 (2000-01-13) example -----	1



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

12 July 2016

Date of mailing of the international search report

19/07/2016

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

Van der Poel, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2016/061180

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

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

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

2. ☒ Claims Nos.: **1-13(in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See additional sheet

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

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims 1-13 (in part)

Current claims 1-13 relate to a product which is defined inter alia by referring to the following unusual and unclear parameters:

Q: a dimensionless numerical value of the pressure.

The use of said unusual and unclear parameter in the current context leads to a lack of clarity. The claim does not clearly indicate the products which fall within the scope of protection because the parameter cannot be clearly and reliably determined by the indications mentioned in the description or by objective methods which are usual in the technical field. As a result, a comparison of the claimed subject matter with the prior art is not possible. Therefore, the application does not meet the requirement regarding clarity (PCT Article 6). No definition is provided for parameter Q. It is not clear how the pressure [in bar absolute] needs to be converted to a dimensionless numerical value. Probably, the pressure is supposed to be divided by a pressure or pressure difference, but this is not at all clear from claim 1.

Therefore, the requirements of PCT Article 6 are not met.

The description likewise does not help in this case to understand how Q is supposed to be determined.

On page 4, line 3, the same definition of Q as in claim 1 is found. The application then provides clear indications for the other parameters of the claim, but no further indications are provided for Q.

The application does not contain a single example either. It is thus also not possible to ascertain the definition of Q by means of a calculation.

The application thus provides no indications regarding the definition of Q. It is thus impossible to apply the formulas. Consequently, the invention cannot be carried out by a person skilled in the art.

Therefore, the requirements of PCT Article 5 are not met.

The lack of clarity and the insufficient disclosure are so serious that they were taken into consideration in determining the scope of protection of claims 1-13.

The search in respect of claims 1-13 was restricted to a method for autothermal reforming, wherein the reaction conditions (pressure, temperature, S/C ratio) are selected such that no soot formation occurs.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-IV, 7.2) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/061180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6143202	A	07-11-2000	AT 341524 T 15-10-2006
		CA 2262070 A1 17-08-1999	
		CN 1229122 A 22-09-1999	
		DE 69933403 T2 11-01-2007	
		EA 199900125 A2 26-08-1999	
		EP 0936183 A2 18-08-1999	
		ES 2273450 T3 01-05-2007	
		JP H11314901 A 16-11-1999	
		KR 19990072685 A 27-09-1999	
		US 6143202 A 07-11-2000	

WO 0001613	A1	13-01-2000	AT 307778 T 15-11-2005
		AU 754632 B2 21-11-2002	
		AU 4904499 A 24-01-2000	
		CN 1311754 A 05-09-2001	
		DE 69927976 D1 01-12-2005	
		DE 69927976 T2 20-04-2006	
		EP 1098838 A1 16-05-2001	
		ES 2251205 T3 16-04-2006	
		JP 4154123 B2 24-09-2008	
		JP 2002519293 A 02-07-2002	
		NO 20006713 A 02-03-2001	
		US 6689294 B1 10-02-2004	
		WO 0001613 A1 13-01-2000	
		ZA 200007806 A 02-05-2002	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B3/38
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 143 202 A (CHRISTENSEN PETER SEIER [DK] ET AL) 7. November 2000 (2000-11-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
X	CHRISTENSEN ET AL: "Improve syngas production using autothermal reforming", HYDROCARBON PROCESSING, GULF PUBLISHING CO. HOUSTON, US, 1. März 1994 (1994-03-01), Seiten 39-42, 44, 46, XP002124677, ISSN: 0018-8190 in der Anmeldung erwähnt Seite 41, rechte Spalte	1
X	WO 00/01613 A1 (TOPSOE HALDOR AS [DK]; SEIER CHRISTENSEN PETER [DK]; SANDAHL CHRISTENS) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Beispiel	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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

12. Juli 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2016

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

Van der Poel, Wim

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

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

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-13(teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-13(teilweise)

Die vorliegende Ansprüche 1-13 beziehen sich auf ein Erzeugnis, das (unter anderem) durch Bezugnahme auf den folgenden unüblichen und unklaren Parameter definiert wird:

Q: ein dimensionslose Zahlenwert des Drucks

Die Verwendung dieses unüblichen und unklaren Parameters im vorliegenden Zusammenhang führt zu einem Mangel an Klarheit. Der Anspruch gibt die Erzeugnisse, die in seinen Schutzbereich fallen, nicht deutlich an, da der Parameter mit den in der Beschreibung enthaltenen Angaben oder durch auf dem technischen Gebiet übliche objektive Verfahren nicht eindeutig und zuverlässig bestimmt werden kann. Dadurch ist ein Vergleich des beanspruchten Gegenstands mit dem Stand der Technik nicht möglich. Die Anmeldung erfüllt somit nicht das Erfordernis der Klarheit nach Artikel 6 PCT.

Es gibt keine Definition für den Parameter Q. Es ist nicht klar wie der Druck [in bar absolut] zu einem dimensionslosen Zahlenwert konvertiert werden muss. Wahrscheinlich soll der Druck durch einen Druck oder Druckunterschied geteilt werden, aber solches ist aus dem Anspruch 1 überhaupt nicht klar.

Die Erfordernisse des Artikels 6 PCT sind somit nicht erfüllt.

Auch die Beschreibung hilft in diesem Fall nicht um zu verstehen wie Q bestimmt werden soll.

Auf Seite 4, Zeile 3 findet man die gleiche Definition von Q wie in Anspruch 1. Die Anmeldung gibt dann ausführliche Anweisungen für die weitere Parameter des Anspruches, aber für Q werden keine weiteren Angaben gemacht.

Die Anmeldung enthält auch kein einziges Beispiel. Es ist somit auch nicht möglich mittels einer Berechnung herauszufinden wie Q definiert ist.

Die Anmeldung gibt somit keinerlei Anweisungen was die Definition von Q sein soll. Es ist somit auch unmöglich, die Formeln anzuwenden. Die Erfindung kann somit von einem Fachmann nicht ausgeführt werden.

Die Erfordernisse des Artikels 5 PCT sind somit nicht erfüllt.

Der Mangel an Klarheit und die unzureichende Offenbarung sind so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für die Ansprüche 1-13 berücksichtigt wurden.

Die Recherche zu Ansprüchen 1-13 wurde beschränkt auf einem Verfahren zur autothermen Reformierung wobei die Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, S/C Verhältnis) so ausgewählt werden, dass keine Russ-Bildung stattfindet.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/061180

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6143202	A	07-11-2000	AT 341524 T 15-10-2006
		CA 2262070 A1 17-08-1999	
		CN 1229122 A 22-09-1999	
		DE 69933403 T2 11-01-2007	
		EA 199900125 A2 26-08-1999	
		EP 0936183 A2 18-08-1999	
		ES 2273450 T3 01-05-2007	
		JP H11314901 A 16-11-1999	
		KR 19990072685 A 27-09-1999	
		US 6143202 A 07-11-2000	

WO 0001613	A1	13-01-2000	AT 307778 T 15-11-2005
		AU 754632 B2 21-11-2002	
		AU 4904499 A 24-01-2000	
		CN 1311754 A 05-09-2001	
		DE 69927976 D1 01-12-2005	
		DE 69927976 T2 20-04-2006	
		EP 1098838 A1 16-05-2001	
		ES 2251205 T3 16-04-2006	
		JP 4154123 B2 24-09-2008	
		JP 2002519293 A 02-07-2002	
		NO 20006713 A 02-03-2001	
		US 6689294 B1 10-02-2004	
		WO 0001613 A1 13-01-2000	
		ZA 200007806 A 02-05-2002	
