(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
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/093202 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07C 7/08, 11/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04435

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2003 (29.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 19 375.4 30. April 2002 (30.04.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ADRIAN, Till** [DE/DE]; Littersheimer Weg 25, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE). **HEIDA, Bernd** [DE/DE]; Speyerer Strasse 26, 67158 Ellerstadt (DE). **KINDLER, Klaus** [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 6a, 67376 Harthausen (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

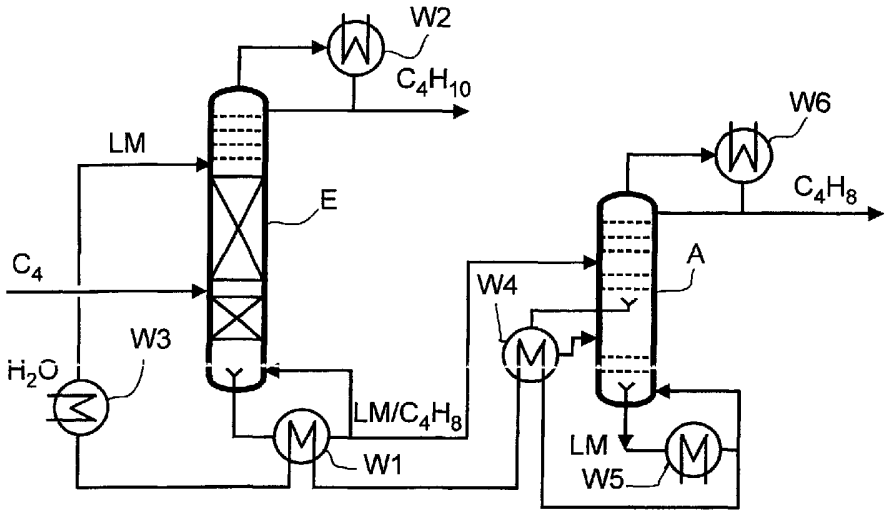
(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR OBTAINING BUTENES FROM A C4 FRACTION

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON BUTENEN AUS EINEM C4-SCHNITT



(57) Abstract: Disclosed is a continuous method for obtaining butenes from a C_4 fraction containing butane, butene, and other C_3-C_5 hydrocarbons by means of extractive distillation with the aid of a selective solvent (LM). A first step (I) of the inventive method is carried out in a washing area (E) while a second step (II) is carried out in a gas-phase stripping area (A). The liquid or a partial flow thereof is drained from the gas-phase stripping area (A) in a separation step that is located one or several separation steps downstream from the place where the bottom flow (LM/C_4H_8) is delivered from the washing area (E), heated and/or evaporated by means of indirect heat exchange with the hot bottom flow (LM) of the gas-phase stripping area (A), and redirected into the gas-phase stripping area (A) in the same separation step or upstream therefrom. The separation step in which the liquid or partial flow thereof is drained off is selected such that the total energy required in steps (I) and (II) is minimal.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/093202 A1

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(57) Zusammenfassung: Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem Butane, Butene und sonstige C_3-C_5-Kohlenwasserstoffe enthaltenden C_4-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) vorgeschlagen, mit einer ersten Verfahrensstufe (I) in einer Waschzone (E) und einer zweiten Verfahrensstufe (II) in einer Ausgaserzone (A), wobei aus der Ausgaserzone (A) von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Sumpfstroms (LM/C_4H_8) aus der Waschzone (E) liegt, die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone (A) abgezogen, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heissen Sumpfstrom (LM) aus der Ausgaserzone (A) erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Ausgaserzone A zurückgeführt wird, und die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen (I) und (II) minimal ist.

Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem C4-Schnitt

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem C_4-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel.

Der Begriff C_4-Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül. C_4-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl erhalten. Weiterhin werden C_4-Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C_4-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, sowie Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

Die Auftrennung von C_4-Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, d.h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von C_4-Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden C_4-Schnittes in Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen, in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig bei Raumtemperatur oder bei geringfügig erhöhter Temperatur und bei Normaldruck das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem C_4-Schnitt belädt, zu denen es eine

höhere Affinität hat, d.h. mit ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Komponenten, wogegen die gesättigten Komponenten in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Verfahrensschritt in einem oder mehreren weiteren Verfahrensschritten die ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Komponenten fraktioniert freigesetzt, d.h. aus dem selektiven Lösungsmittel ausgegast. Das entgaste Lösungsmittel wird, nach Abkühlung desselben, in der Regel über einen Wärmeverbund, wobei die Wärme zur Temperaturerhöhung des der Ausgasung zuzuführenden Feedstroms genutzt wird, in den ersten Verfahrensschritt, d.h. zur Extraktivdestillation des C_4-Schnittes recycliert. Derartige Verfahren sind beispielsweise aus DE-A 198 188 10 oder DE-A 27 24 365 bekannt.

Demgegenüber war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem C_4-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel bereitzustellen, das besonders effizient und wirtschaftlich ist. Insbesondere sollen bei diesem Verfahren die benötigten Energiemengen und die Investitionskosten gering sein.

Die Lösung geht aus von einem kontinuierlichen Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem Butane, Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden C_4-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, wobei der C_4-Schnitt in einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone, der der C_4-Schnitt gasförmig oder flüssig und das selektive Lösungsmittel flüssig oberhalb der Zuführung des C_4-Schnittes zugeführt werden, in einen die Butane enthaltenden Kopfstrom und einen Sumpfstrom, enthaltend das mit den Butenen und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffen beladene selektive Lösungsmittel aufgetrennt wird, und wobei der Sumpfstrom in einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone, der über einen Sumpfverdampfer Energie zugeführt wird, bei erhöhter Temperatur und/oder erniedrigtem Druck gegenüber der Waschzone in einen die Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfstrom und einen das selektive Lösungsmittel enthaltenden Sumpfstrom aufgetrennt wird, wobei die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone zur Temperaturerhöhung in der Ausgaserzone genutzt wird.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ausgaserzone von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Sumpfstroms aus der Waschzone liegt, die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone abgezogen, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Ausgaserzone zurückgeführt wird, wobei die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

Das vorliegende Verfahren ist grundsätzlich auf jeden C_4-Schnitt anwendbar, besonders vorteilhaft sind jedoch C_4-Schnitte als Ausgangsgemisch einsetzbar, die einen relativ hohen Anteil an Butenen aufweisen.

Als Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe werden vorliegend Gewichtsanteile sonstige Kohlenwasserstoffe verstanden, die im nachfolgenden Einsatz der aus dem C_4-Schnitt gewonnenen Produkte nicht spezifikationsschädlich sind.

Vorteilhaft einsetzbar sind beispielsweise C_4-Schnitte aus der Erdölraffinerie, aus sogenannten FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking), die in der Regel eine Zusammensetzung von 20 bis 70 Gew.-% an Butanen, 30 bis 80 Gew.-% an Butenen, Rest sonstige C_3-C_5-Kohlenwasserstoffe aufweisen, besonders bevorzugt C_4-Schnitte mit 42 Gew.-% Butanen, 56 Gew.-% Butenen und 2 Gew.-% sonstigen C_3-C_5-Kohlenwasserstoffen.

Ein typischer C_4-Schnitt aus einem FCC-Cracker weist die folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf:

Propan	0,3
Propen	1,2
n-Butan	12
i-Butan	30
1-Buten	14
i-Buten	10
trans-Buten-2	15,5
cis-Buten-2	16,5
1,3-Butadien	0,5.

Vorteilhaft kann als C_4-Schnitt für das vorliegende Verfahren auch sogenanntes Raffinat 1 aus einer Butadienanlage eingesetzt werden, bevorzugt unmittelbar, ohne weitere Zwischenbehandlung.

In Butadienanlagen wird 1,3-Butadien aus dieses enthaltenden C_4-Schnitten gewonnen, wobei die eingesetzten C_4-Schnitte typischerweise Zusammensetzungen in Gew.-% in den nachstehenden Bereichen aufweisen:

1,3-Butadien	10 bis 80
Butene	10 bis 60
Butane	5 bis 40
sonstige C_4-Kohlenwasserstoffe und sonstige Kohlenwasserstoffe, insbesondere C_3- und C_5-Kohlenwasserstoffe	0,1 bis 5 0 bis maximal 5.

In Butadienanlagen wird der aufzutrennende C_4-Schnitt zunächst gasförmig mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel in einer Extraktionszone im Gegenstrom in Kontakt gebracht, wobei das 1,3-Butadien sowie weitere Kohlenwasserstoffe, für die das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität als für 1,3-Butadien hat, vom selektiven Lösungsmittel im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Komponenten, für die das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, insbesondere die Butane und die Butene jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben. Diese Gasphase wird als Kopfstrom abgezogen und häufig als Raffinat 1 bezeichnet. Im Verfahren der DE 198 188 10 ist das Raffinat 1 der in den Figuren 1 und 2 mit Gbc bezeichnete Kopfstrom der Extraktivdestillationskolonne EI.

Im Verfahren der DE-A 27 24 365 ist das Raffinat 1 der Kopfstrom aus dem sogenannten Hauptwascher.

Eine beispielhafte Zusammensetzung für Raffinat 1 in Gew.-% ist nachstehend aufgeführt:

n-Butan	17
i-Butan	6
1-Buten	29
i-Buten	36
trans-Buten-2	6

cis-Buten-2	6
1,3-Butadien	≤ 0,01

Für die vorliegende Trennaufgabe sind selektive Lösungsmittel geeignet, deren Affinität zu Kohlenwasserstoffen mit Einfachbindungen in Richtung zu Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen und weiter zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen zunimmt, bevorzugt dipolare, besonderes bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Colösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, vorliegend abgekürzt als NMP bezeichnet, bevorzugt in wäßriger Lösung, vorteilhaft mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

Verfahrensstufe I

In Verfahrensstufe I wird ein C_4-Schnitt in einer Waschzone einer Extraktivdestillation unterworfen, indem der Waschzone der C_4-Schnitt gasförmig oder flüssig, bevorzugt gasförmig, das selektive Lösungsmittel flüssig oberhalb der Zuführung des C_4-Schnittes

zugeführt werden. Hierbei findet im Gegenstrom von C_4-Schnitt und Lösungsmittel eine Auftrennung des C_4-Schnittes in einen die gesättigten Komponenten, d.h. die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, überwiegend Butane, enthaltenden Kopfstrom und einen Sumpfstrom statt, der das mit Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität gegenüber den Butanen aufweist, überwiegend Butene und gegebenenfalls weitere Kohlenwasserstoffe beladene Lösungsmittel enthält. Bevorzugt führt man den C_4-Schnitt der Waschzone gasförmig, im unteren Bereich derselben, zu.

Die Waschzone ist in der Regel als Kolonne ausgebildet. Es gibt grundsätzlich keine Einschränkungen bezüglich der einsetzbaren trennwirksamen Einbauten derselben: es können gleichermaßen Böden, Füllkörper oder strukurierte Packungen eingesetzt werden. Die Kolonne weist vorteilhafterweise 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 30 theoretische Trennstufen, insbesondere 26 theoretische Trennstufen auf.

Oberhalb der Zuführung für das selektive Lösungsmittel im oberen Bereich der Kolonne ist bevorzugt eine 3 bis 5 Böden umfassende Rückwaschzone vorgesehen, in der mittels des am Kopf der Kolonne kondensierten Rücklaufs Restanteile an selektivem Lösungsmittel ausgewaschen werden.

Der Kolonnendruck in der Waschzone ist abhängig von der Temperatur des Kühlmediums im Kondensator am Kolonnenkopf (Brunnenwasser, Flusswasser, Meerwasser, Kältemittel wie Flüssigpropylen, Flüssigammoniak oder Sole). Er liegt in der Regel zwischen 1 und 15, häufig zwischen 2 und 10, vorzugsweise bei 5, 4 bar. Die Temperatur in der Kolonne wird, ausgehend von den oben genannten Druckwerten, dergestalt bestimmt, dass geeignete thermodynamische Bedingungen gegeben sind, bei denen sich das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem C_4-Schnitt belädt, zu denen es eine größere Affinität als zu den Butanen aufweist, wogegen die Butane aus dem C_4-Schnitt in der Gasphase verbleiben. Typischerweise liegt die Temperatur am Kopf der Kolonne im Bereich von etwa 30 bis 60°C.

Verfahrensstufe II

Der Sumpfstrom aus der Waschzone wird in Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erniedrigtem Druck gegenüber der Waschzone in

einen die Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfstrom und einen das selektive Lösungsmittel enthaltenden Sumpfstrom aufgetrennt. Hierbei wird zur Temperaturerhöhung eines aus der Ausgaserzone abgezogenen Flüssigkeitsstroms die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone durch indirekten Wärmeaustausch genutzt.

In der Ausgaserzone müssen die thermodynamischen Bedingungen dergestalt eingestellt werden, dass die Ausgasung der Kohlenwasserstoffe aus dem selektiven Lösungsmittel, insbesondere die Ausgasung der Butene und gegebenenfalls weiterer C_3-C_5-Kohlenwasserstoffe erfolgt. Hierfür sind in der Regel, sofern als selektives Lösungsmittel NMP mit etwa 7 bis 10 Gew.-% Wasser eingesetzt wird, Sumpftemperaturen im Bereich von 150 bis 160°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar absolut, bevorzugt von 1,5 bar absolut, erforderlich.

Bezüglich der apparativen Ausgestaltung handelt es sich bei der Ausgaserzone, wie auch bei der Waschzone, um eine Kolonne, die grundsätzlich mit jeder Art von trennwirksamen Einbauten ausgestattet sein kann. Bevorzugt werden trennwirksame Einbauten eingesetzt, die wenig verschmutzungsanfällig, bzw. leicht zu reinigen sind, insbesondere Böden.

Die Kolonne weist bevorzugt 1 bis 30 theroretische Trennstufen, insbesondere 2 bis 8, besonders bevorzugt vier theoretische Trennstufen auf.

Analog zur Waschzone sind auch in der Ausgaserzone bevorzugt oberhalb der Zuführung des Feedstroms Rückwaschböden für mit dem Dampfstrom mitgerissenes selektives Lösungsmittel vorgesehen, in der Regel 3 bis 5 Böden.

Als Sumpfstrom wird aus der Ausgaserzone A heißes selektives Lösungsmittel abgezogen. Dieses wird im Wärmeverbund, d.h. indem sein Wärmeinhalt innerhalb des Verfahrens genutzt wird, abgekühlt und in die Verfahrensstufe I, d.h. in die Waschzone recycliert.

Erfindungsgemäß wird durch eine besondere Verfahrensführung die Wärme des heißen Sumpfstroms aus der Ausgaserzone A besonders effizient genutzt, so dass der Gesamtenergiebedarf für das Verfahren minimiert wird.

Hierzu wird die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit von einer Trennstufe aus der Ausgaserzone A abgezogen, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung

des Feedstroms zur Ausgaserzone liegt, durch indirekten Wärmetausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone erwärmt und/oder verdampft und auf gleicher Stufe, von der der Strom abgezogen wurde, in die Ausgaserzone zurückgeführt.

Bevorzugt kann die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone A zusätzlich in der Waschzone genutzt werden, indem man aus der Waschzone von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Stromes des selektiven Lösungsmittels, bevorzugt unterhalb der Zuführung des C_4-Schnittes liegt, die Flüssigkeit oder einen Teilstrom der Flüssigkeit abzieht, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Waschzone zurückführt, wobei man die Trennstufe, von der man die Flüssigkeit oder den Flüssigkeitsteilstrom abzieht, dergestalt wählt, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der abgezogene Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom einer Entspannungsverdampfung unterworfen unter Erhalt einer dampfförmigen und einer flüssigen Phase und anschließend die dampfförmige und die flüssige Phase auf dieselbe Stufe zurückgeführt, von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde oder der dampfförmige Anteil des abgezogenen Flüssigkeitsstromes oder -teilstromes wird eine oder mehrere Stufen oberhalb der Stufe zurückgeführt, von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde.

Die Erfinder haben erkannt, dass es für jede Ausgaserzone, in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung, den Temperatur- und Druckbedingungen, der Trennstufenzahl sowie der vorgegebenen Spezifikation für das als Kopfstrom abgezogene Wertprodukt jeweils eine Trennstufe gibt, auf der der indirekte Wärmetausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone am vorteilhaftesten ist, weil hierbei von außen dem Sumpfverdampfer der Ausgaserzone die geringste Energiemenge zugeführt werden muß, d.h. dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist. Wird die Flüssigkeit von tiefer gelegenen Trennstufen abgezogen, so ist, infolge des Temperaturprofils in der Ausgaserzone, die Temperaturdifferenz zum Sumpfstrom gering und es kann somit nur wenig Wärme übertragen werden. Wird die Flüssigkeit dagegen von höher gelegenen Trennstufen abgezogen, so gilt folgende Überlegung: Die größte Wärmemenge kann, aufgrund der größten Temperaturdifferenz, zwischen dem Feedstrom zur Ausgaserzone und dem heißen Sumpfstrom übertragen werden. Dies ist jedoch ebenfalls nicht die wirtschaftlichste Nutzung der Energie des Sumpfstroms, da hier mehr

Energie eingetragen wird, als für die Trennaufgabe an dieser Stelle notwendig ist. Dieses Übermaß an Energieangebot muß entweder über ein unnötig hohes Rücklaufverhältnis am Kondensator am Kopf der Ausgaserzone oder über einen zusätzlichen Kühler vernichtet werden.

Bevorzugt kann die Wärme des heißen Sumpfstroms aus der Ausgaserzone zusätzlich zum indirekten Wärmeaustausch mit aus der Waschzone I abgezogener Flüssigkeit genutzt werden.

Sofern das heiße Lösungsmittel durch indirekten Wärmetausch mit aus der Ausgaserzone abgezogener Flüssigkeit noch nicht genügend abgekühlt ist, um in die Extraktionszone recycliert werden zu können, kann der noch verfügbare Wärmeinhalt an einer anderen Stelle im Verfahren, bevorzugt im Sumpfverdampfer der Extraktionszone der Verfahrensstufe I, genutzt werden.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante sind die Waschzone und Ausgaserzone in einer einzigen Kolonne angeordnet. Dadurch sind die Investitions- und Betriebskosten deutlich niedriger und die Anlage weist eine erhöhte Betriebssicherheit auf.
Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher verdeutlicht.

Es zeigen im einzelnen:

Figur 1 die schematische Darstellung einer bevorzugten Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 2 die schematische Darstellung einer weiter bevorzugten Anlage, wobei die Waschzone und die Ausgaserzone in einer einzigen Kolonne zusammengefaßt sind.

In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugszeichen gleiche oder entsprechende Merkmale.

Figur 1 zeigt eine Waschzone E zur Extraktivdestillation, die als Kolonne ausgebildet ist, mit Zuführung des flüssigen Lösungsmittels LM im oberen Kolonnenbereich und Zuführung des gasförmigen C_4-Schnittes, Strom C_4, im unteren Kolonnenbereich. Aus der Kolonne wird ein überwiegend die Butane enthaltender Kopfstrom, C_4H_{10}, abgezogen und

ein Sumpfstrom, der insbesondere mit Butenen und Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffen beladenes Lösungsmittel enthält, Strom LM/C_4H_8. Der Kopfstrom wird in einem Kondensator W2 am Kolonnenkopf kondensiert. Bevorzugt wird ein Teil desselben als Rücklauf wieder auf den Kolonnenkopf aufgegeben. Am Kolonnensumpf ist ein Wärmetauscher W1 angeordnet. Es ist möglich, zwecks geeigneter Einstellung der Temperatur des selektiven Lösungsmittels LM, einen vorzugsweise mit Wasser betriebenen Wärmetauscher W3 vorzusehen. Der Sumpfstrom LM/C_4H_8 aus der Waschzone E wird eine Ausgaserzone A, im oberen Bereich derselben, aufgegeben. Der Ausgaserzone A wird über den Sumpfverdampfer W5 von außen Energie zugeführt. Der Kopfstrom aus der Ausgaserzone A wird im Kondensator W6 am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den Kopf der Kolonne aufgegeben und im übrigen als Wertprodukt, Strom C_4H_8, der überwiegend Butene enthält, abgezogen. Der heiße Sumpfstrom LM aus der Ausgaserzone A, der überwiegend das Lösungsmittel enthält, gibt einen Teil seines Wärmeinhalts im Wärmetauscher W4 durch indirekten Wärmetausch an die Flüssigkeit ab, die von einer Trennstufe, die unterhalb des Feedstroms liegt, aus der Ausgaserzone A abgezogen und nach Erwärmung der Ausgaserzone A derselben erneut zugeführt wird.

Figur 2 zeigt die schematische Darstellung einer Anlage, in der Waschzone E und Ausgaserzone A in einer einzigen Kolonne angeordnet sind.

Die im oberen Abschnitt einer Kolonne, der als Waschzone E ausgebildet ist, wird im oberen Bereich desselben flüssiges Lösungsmittel LM und im unteren Bereich desselben gasförmiger C_4-Schnitt, Strom C_4, zugeführt. Aus der Kolonne wird ein überwiegend die Butane enthaltender Kopfstrom, C_4H_{10}, abgezogen, in einem Kondensator W2 am Kolonnenkopf kondensiert und ein Teil des Kondensats als Rücklauf wieder auf den Kolonnenkopf aufgegeben. Die Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Waschzone E fließt in den unteren Abschnitt der Kolonne, der die Ausgaserzone A darstellt, ab.

Der Ausgaserzone A wird über den Sumpfverdampfer W5 von außen Energie zugeführt. Aus dem oberen Bereich der Ausgaserzone wird ein Strom abgezogen, in einem Kondensator W6 kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Ausgaserzone A aufgegeben und im übrigen als Wertprodukt, Strom C_4H_8, der überwiegend Butene enthält, abgezogen. Der heiße Sumpfstrom LM aus der Ausgaserzone A, der überwiegend das Lösungsmittel enthält, gibt einen Teil seines Wärmeinhalts im Wärmetauscher W4 durch

indirekten Wärmetausch an die Flüssigkeit ab, die aus der Ausgaserzone A abgezogen und nach Erwärmung der Ausgaserzone A erneut zugeführt wird.

Als trennwirksame Einbauten sind übliche Böden, Packungen, Füllkörper und ähnliches einsetzbar.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

In einer Anlage wie in Figur 1 schematisch dargestellt, mit 30 theoretischen Trennstufen in einer Waschzone E wurde ein gasförmiger C_4-Schnitt, Strom C_4, von 13666 kg/h mit nachstehender Zusammensetzung auf die 9. theoretische Trennstufe, bei Zählung der Trennstufen von unten nach oben in der Kolonne, sowie ein flüssiger Lösungsmittelstrom LM, mit der nachstehend aufgeführten Zusammensetzung, jeweils in Gew.-%, auf die 27. theoretische Trennstufe zugeführt.

Zusammensetzung des Stromes C_4:

n-Butan	17,1
i-Butan	6,4
n-Buten	27,8
i-Buten	33,8
trans-Buten-2	8,6
cis-Buten-2	6,23
1,3-Butadien	0,07

Zusammensetzung des Stromes LM:

NMP	91,7
Wasser	8,3

Oberhalb der Zuführung des Lösungsmittelstromes LM waren in der Kolonne 3 theoretische Rückwaschböden angeordnet. Die Temperatur des Stromes C_4 betrug 41,7°C, die Temperatur des Stromes LM 34°C und der Druck am Kolonnenkopf 4,05 bar.

Der Kopfstrom der Waschzone E wurde in einem Wärmetauscher W2 kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den Kolonnenkopf aufgegeben und im übrigen als Strom C_4H_{10} abgezogen. Der Strom C_4H_{10} enthielt vorliegend zu 95% Butane, d.h. 25,6 Gew.-% n-Butan, 69,4 Gew.-% i-Butan, Rest Verunreinigungen, überwiegend n-Buten, trans-Buten-2 und Wasser.

Der Sumpfstrom der Waschzone E, LM/C_4H_8 enthielt insbesondere mit Butenen und Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffen beladenes Lösungsmittel, mit folgender beispielhafter Zusammensetzung in Gew.-%:

n-Butan	0,15
i-Butan	0,30
n-Buten	1,7
i-Buten	2,1
trans-Buten-2	0,53
cis-Buten-2	0,39
Wasser	7,8
NMP	87,3

Dieser Strom LM/C_4H_8 wurde als Feedstrom mit einer Temperatur von 55,4°C auf die vierte, d.h. oberste theoretische Trennstufe einer Ausgaserzone A aufgegeben. Der Kopfstrom der Ausgaserzone A wurde in einem Kondensator W6 kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Ausgaserzone A aufgegeben und im übrigen als überwiegend Butene enthaltender Strom C_4H_8 mit der nachstehend aufgeführten Zusammensetzung abgezogen.

Zusammensetzung des Stromes C_4H_8 in Gew.-%:

n-Buten	32,5
i-Buten	40,0
trans-Buten-2	10,1
cis-Buten-2	7,3,

Rest Verunreinigungen.

Der Ausgaserzone A wird über den Sumpfverdampfer W5 Energie von außen zugeführt. Der heiße Sumpfstrom LM aus der Ausgaserzone A, der überwiegend das Lösungsmittel enthielt, gab einen Teil seines Wärmeinhalts im Wärmetauscher W4 durch indirekten Wärmetausch an die Flüssigkeit ab, die von jeweils unterschiedlichen Trennstufen aus der Ausgaserzone A abgezogen und nach Erwärmung der Ausgaserzone A erneut zugeführt wurden. Beispielhaft wurden jeweils Flüssigkeitsströme von der ersten, zweiten, dritten bzw. vierten theoretischen Trennstufe der Ausgaserzone A abgezogen und durch Wärmeintegration, d.h. durch indirekten Wärmetausch mit dem heißen, aus dem Sumpf der Ausgaserzone A abgezogenen Lösungsmittelstrom LM erwärmt und erneut derselben theoretischen Trennstufe zugeführt.

Dabei ergab sich folgender Energiebedarf für die Zuführung zum Sumpfverdampfer W5 der Ausgaserzone A:

Ort der Wärmeintegration (theoretische Trennstufe)	Energiebedarf in Megawatt
1	10,7
2	7,0
3	6,2
4	6,4
Feedstrom	6,9

Die Versuche zeigen, daß der Wärmebedarf für die Anlage, d.h. die von außen zugeführte Energie, minimiert werden kann, sofern die Wärmeintegration auf der geeigneten theoretischen Trennstufe, vorliegend die dritte theoretische Trennstufe, die eine Stufe unterhalb der Zuführung des Feedstroms liegt, durchgeführt wird. Ungünstig ist ebenfalls eine Wärmeintegration in den Feedstrom.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem Butane, Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden C_4-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM), wobei

in einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone (E), der der C_4-Schnitt (C_4) gasförmig oder flüssig und das selektive Lösungsmittel (LM) flüssig oberhalb der Zuführung des C_4-Schnittes (C_4) zugeführt werden, der C_4-Schnitt in einen die Butane enthaltenden Kopfstrom (C_4H_{10}) und einen Sumpfstrom (LM/C_4H_8), enthaltend das mit den Butenen und gegebenenfalls den Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe beladene selektive Lösungsmittel aufgetrennt wird, und wobei der Sumpfstrom (LM/C_4H_8)

in einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone (A), der über einen Sumpfverdampfer (W5) Energie zugeführt wird, bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erniedrigtem Druck gegenüber der Waschzone (E) in einen die Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfstrom (C_4H_8) und einen das selektive Lösungsmittel enthaltenden Sumpfstrom (LM) aufgetrennt wird, wobei die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone (A) zur Temperaturerhöhung in der Ausgaserzone (A) genutzt wird,

dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ausgaserzone (A) von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Sumpfstroms (LM/C_4H_8) aus der Waschzone (E) liegt, die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone (A) abgezogen, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom (LM) aus der Ausgaserzone (A) erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Ausgaserzone A zurückgeführt wird, wobei die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der C_4-Schnitt (C_4) der Waschzone (E) gasförmig, bevorzugt im unteren Bereich derselben, zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der Waschzone (E) von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Stromes des selektiven Lösungsmittels (LM), bevorzugt unterhalb der Zuführung des C_4-Schnittes (C_4), liegt, die Flüssigkeit oder einen Teilstrom der Flüssigkeit abzieht, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom (LM) aus der Ausgaserzone (A) erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Waschzone (E) zurückführt, wobei man die Trennstufe, von der man die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abzieht, dergestalt wählt, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als selektives Lösungsmittel eine oder mehrere der Substanzen N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid, Acetonitril und Furfurol oder Mischungen einer oder mehrerer der vorstehend genannten Substanzen mit Colösungsmitteln einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man NMP mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser, einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückführung der Flüssigkeit oder des Teilstroms der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone (A) (und/oder aus der Waschzone (E)) auf dieselbe Trennstufe erfolgt, von der die Flüssigkeit oder der Teilstrom der Flüssigkeit abgezogen wurde.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man abgezogenen Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom einer Entspannungsverdampfung unter Erhalt einer dampfförmigen und einer flüssigen Phase unterwirft und anschließend die dampfförmige und die flüssige Phase auf dieselbe Stufe zurückführt von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde oder dass man den dampfförmigen Anteil des abgezogenen Flüssigkeitsstromes oder -teilstromes eine oder mehrere Stufen oberhalb der Stufe zuführt, von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch eine Anzahl von theoretischen Trennstufen von 10 bis 80, bevorzugt von 20 bis 30, insbesondere von 26 in der Waschzone (E) und von 1 bis 30, bevorzugt von 2 bis 8, insbesondere von 4, in der Ausgaserzone (A).

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschzone (E) und die Ausgaserzone (A) in einer einzigen Kolonne angeordnet sind.

FIG.1

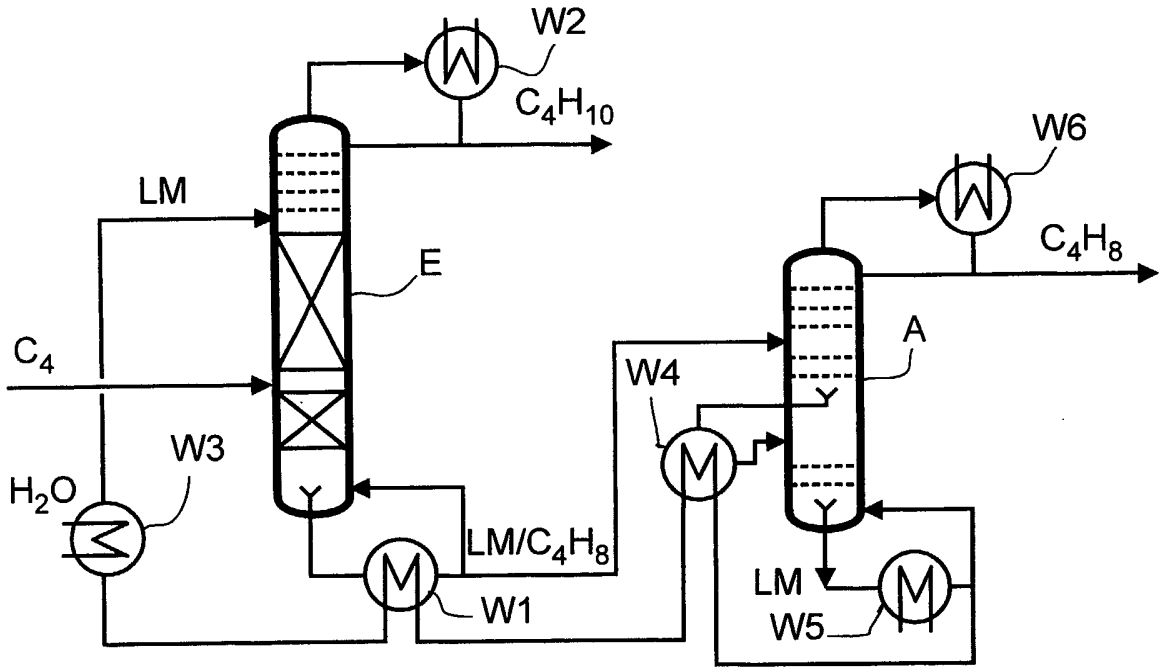
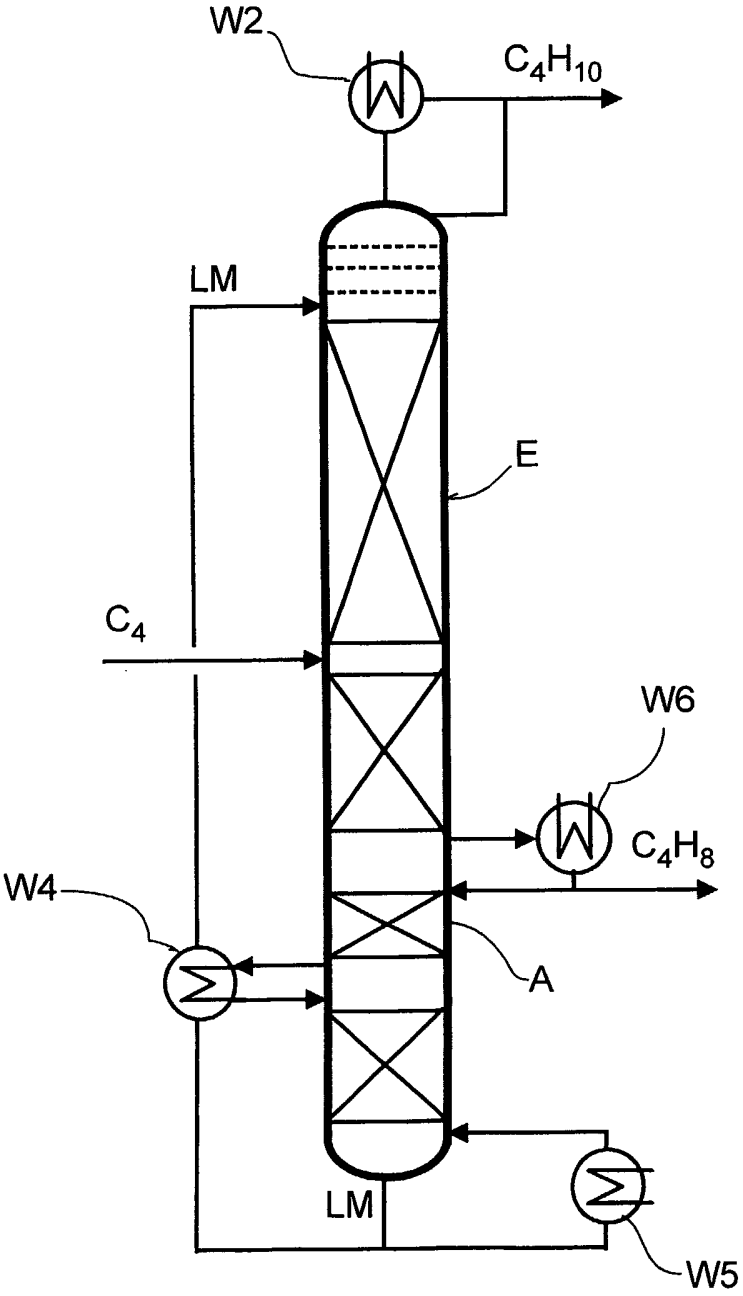


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C7/08 C07C11/08

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)
IPC 7 C07C

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 555 312 A (OGURA SHUNICHIRO ET AL) 26 November 1985 (1985-11-26) claims 1-6; figure 1; example 1	1-9
A	EP 0 079 679 A (NIPPON ZEON CO) 25 May 1983 (1983-05-25) claims 1-6; figures 1,2	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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
24 July 2003	04/08/2003

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/04435

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4555312 A	26-11-1985	JP 1794266 C	14-10-1993
		JP 58092625 A	02-06-1983
		JP 62017977 B	21-04-1987
		HU 200977 B	28-09-1990
		IT 1155085 B	21-01-1987
		NL 8204591 A	16-06-1983
EP 0079679 A	25-05-1983	JP 1506294 C	13-07-1989
		JP 58065227 A	18-04-1983
		JP 63053975 B	26-10-1988
		JP 1506295 C	13-07-1989
		JP 58065228 A	18-04-1983
		JP 63053976 B	26-10-1988
		CA 1190176 A1	09-07-1985
		EP 0079679 A1	25-05-1983
		ES 8403847 A1	01-07-1984
		ES 8504902 A1	16-07-1985
		HU 190416 B	29-09-1986
		KR 8701764 B1	06-10-1987
		MX 166728 B	29-01-1993
		US 4515661 A	07-05-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/04435

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C7/08 C07C11/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

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, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 555 312 A (OGURA SHUNICHIRO ET AL) 26. November 1985 (1985-11-26) Ansprüche 1-6; Abbildung 1; Beispiel 1	1-9
A	EP 0 079 679 A (NIPPON ZEON CO) 25. Mai 1983 (1983-05-25) Ansprüche 1-6; Abbildungen 1,2	1-9

☐ 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' älteres Dokument, 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 anderen 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
24. Juli 2003	04/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/04435

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4555312	A	26-11-1985	JP	1794266 C	14-10-1993
			JP	58092625 A	02-06-1983
			JP	62017977 B	21-04-1987
			HU	200977 B	28-09-1990
			IT	1155085 B	21-01-1987
			NL	8204591 A	16-06-1983
EP 0079679	A	25-05-1983	JP	1506294 C	13-07-1989
			JP	58065227 A	18-04-1983
			JP	63053975 B	26-10-1988
			JP	1506295 C	13-07-1989
			JP	58065228 A	18-04-1983
			JP	63053976 B	26-10-1988
			CA	1190176 A1	09-07-1985
			EP	0079679 A1	25-05-1983
			ES	8403847 A1	01-07-1984
			ES	8504902 A1	16-07-1985
			HU	190416 B	29-09-1986
			KR	8701764 B1	06-10-1987
			MX	166728 B	29-01-1993
			US	4515661 A	07-05-1985