

(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
8. November 2007 (08.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/124996 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 17/16 (2006.01) **C22C 38/08** (2006.01)
B01J 19/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053157

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2007 (02.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 019 590.6 27. April 2006 (27.04.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Bennigsenplatz
1, 40474 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REDLINGSHÖFER,**
Hubert [DE/DE]; Steigerwaldstr. 9, 91481 Münchsteinach
(DE). **SCHÜTZE, Karl-Günther** [DE/DE]; Rhönstrasse
78, 63477 Maintal (DE). **WECKBECKER, Christoph**
[DE/DE]; August-Imhof-Str. 25, 63584 Gründau-Lieblös
(DE). **HUTHMACHER, Klaus** [DE/DE]; Lärchenweg
18, 63571 Gelnhausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA GMBH**; DG-IPM-
PAT, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: REACTION VESSEL FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN SULPHIDE

(54) Bezeichnung: REAKTIONSBEHÄLTER FÜR DIE HERSTELLUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a reaction vessel in which hydrogen sulphide is produced from sulphur and hydrogen, wherein the reaction vessel is partially or completely made up of a material which is resistant to the reaction mixture and its compounds and/or elements and which remains resistant even at high temperatures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Reaktionsbehälter, in dem Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff hergestellt wird, wobei der Reaktionsbehälter teilweise oder vollständig aus einem gegen das Reaktionsgemisch, deren Verbindungen, bzw. Elemente beständigen Werkstoff besteht, der auch bei hohen Temperaturen seine Beständigkeit behält.

WO 2007/124996 A1

Reaktionsbehälter für die Herstellung von Schwefelwasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reaktionsbehälter in dem Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff
5 hergestellt wird, wobei der Reaktionsbehälter teilweise oder vollständig aus einem gegen diese Verbindungen bzw. Elemente beständigen Werkstoff besteht, der auch bei hohen Temperaturen seine Beständigkeit behält.

Insbesondere Schwefelwasserstoff ist ein industriell
10 wichtiges Zwischenprodukt zum Beispiel für die Synthese von Methylmercaptan, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Sulfonsäuren, Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon sowie für zahlreiche Sulfidierungsreaktionen. Es wird heute überwiegend aus der Erdöl- und Erdgasaufbereitung sowie
15 durch Reaktion von Schwefel und Wasserstoff gewonnen.

Die Synthese von Schwefelwasserstoff aus den Elementen Wasserstoff und Schwefel erfolgt üblicherweise durch Einleiten von Wasserstoff in flüssigen Schwefel und einem nachgeschalteten Reaktionsraum in der Gasphase. Dabei sind
20 sowohl katalysierte als auch unkatalysierte Verfahren bekannt. Die Synthese des Schwefelwasserstoffs erfolgt gewöhnlich in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C und bei Drücken zwischen 1 und 30 bar. Die industrielle Produktion von Schwefelwasserstoff aus den
25 Elementen verläuft nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002 bei Temperaturen von 450 °C und einem Druck von 7 bar.

In der GB 1193040 ist die unkatalysierte Synthese von Schwefelwasserstoff bei relativ hohen Temperaturen von 400
30 bis 600 °C und Drücken von 4 bis 15 bar beschrieben. Es wird angegeben, dass die erforderliche Temperatur vom Druck bestimmt wird, bei dem die Synthese ablaufen soll. Bei einem Druck von 9 bar sind demnach etwa 500 °C erforderlich.

Ein wesentlicher Punkt bei der Herstellung von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff ist vor allem die Temperaturführung. Hohe Temperaturen sind notwendig, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, bei dem sich ein Molverhältnis Wasserstoff:Schwefel in der Gasphase von etwa 1:1 einstellt. Erst dies ermöglicht die Synthese von reinem Schwefelwasserstoff. Mit zunehmendem Druck ist die Temperatur entsprechend der Dampfdruckkurve von Schwefel stark zu erhöhen, um das angestrebte Molverhältnis von 1:1 in der Gasphase zu erreichen. Dabei sind schon geringe Unterschiede im Druck von z. B. 1 bar und weniger von großer Bedeutung.

CSSR 190792 beschreibt eine Verfahrensvariante zur Herstellung von Schwefelwasserstoff, wobei hohe Reaktionstemperaturen durch eine vergleichsweise aufwendige Reihenschaltung von mehreren Reaktoren vermieden werden. Hohe Temperaturen werden dort speziell aufgrund von Korrosionsproblemen vermieden. In CSSR 190793 wird von starker Korrosion der Anlage ab Temperaturen von 400 °C berichtet.

Auch in US 4094961 wird bei der Synthese von Schwefelwasserstoff von schwerer Korrosion bei Temperaturen von 440 bis 540 °C berichtet. Deshalb wird die Synthese dort nur bei Temperaturen unterhalb von 440 °C durchgeführt.

Der Artikel B. Glaser, M. Schütze, F. Vollhardt, „Auswertung von Daten zum H₂S-Angriff auf Stähle bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen“, Werkstoffe und Korrosion 42, 374-376, 1991 beschreibt, dass für Anlagen, in denen ein korrosiver Angriff durch H₂S bei erhöhten Temperaturen vorliegt, dieser einen wesentlichen Grund für die Behinderung einer Weiterentwicklung solcher Anlagen darstellt. Insbesondere bleibt bisher der Übergang zu höheren Temperaturen und damit zu einer wirtschaftlichen Verbesserung der entsprechenden Verfahren verschlossen, da

in diesem Fall bereits nach kurzen Zeiten massive Korrosionsschäden und damit ein Ausfall der Anlagen eintreten. Als Haupteinflussfaktoren auf die Korrosion werden die Temperatur und die H₂S-Konzentration genannt.

5 Als deutlich begrenzte Gegenmaßnahme wird die Erhöhung des Cr-Gehalts im Stahl auf 16 % genannt, wobei eine Erhöhung über 16 % hinaus nur eine weniger ausgeprägte Wirkung hat. So werden Abtragsraten der Stähle von mehr als 0,5 oder sogar mehr als 1,0 mm/a bei H₂S-Konzentrationen von 10 %
10 Vol-% bei 450-550 °C berichtet. Obwohl sehr hochlegierte Stähle insgesamt ein etwas besseres Verhalten zeigen wird doch deutlich, dass die Eignung des Werkstoffs Stahl für diesen Einsatzzweck begrenzt sind.

Aus der EP-B-0851037 sind Cr-Ni-Legierungen bekannt, die
15 eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegen Schwefelwasserstoff besitzen und zur Herstellung von Pipelines zum Transport von Erdöl und Erdgas eingesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Reaktionsbehälter für
20 die Verwendung bei der Synthese von Schwefelwasserstoff bereitzustellen, der auch bei hohen Reaktionstemperaturen auf Dauer ohne hohen Abtrag des Werkstoffs sicher betrieben werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktionsbehälter, der
25 teilweise oder vollständig aus einem Werkstoff besteht, der auch bei hohen Temperaturen geringe Abtragsraten aufweist.

Während die am häufigsten in der chemischen Industrie eingesetzten Stähle und Edelstähle (wie z.B. 1.4571) vorwiegend die Hauptbestandteile Fe, Cr und Ni sowie
30 Zusätze von Mo, Ti, P, S, Mn, Si und C in unterschiedlichster Zusammensetzung enthalten, gibt es weiterhin zahlreiche Sonderwerkstoffe mit unterschiedlichen weiteren Elementen und Verbindungen. Da trotz der Vielfalt ein besonders geeigneter Werkstoff nicht gefunden wurde,

traten bei der Synthese von Schwefelwasserstoff bei hohen Temperaturen die oben beschriebenen Korrosionsprobleme bei hohen Reaktionstemperaturen auf, was die Weiterentwicklung des Gesamtverfahrens einschränkte.

- 5 Es wurden jetzt Werkstoffe gefunden, die bei den Bedingungen der Synthese von Schwefelwasserstoff bei hohen Temperaturen beständig sind. Sie enthalten neben den Bestandteilen der am häufigsten verwendeten Werkstoffe bevorzugt Zusätze wie Co, Al, Cu und/oder Y. Diese können
10 teilweise nur in relativ geringen Mengen von einigen Prozent und weniger enthalten sein und liefern bereits eine deutliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens. Sowohl die Ausführung eines stabilen und sicheren Reaktionsbehälters als auch die Weiterentwicklung des Verfahrens bei höheren
15 Reaktionstemperaturen wird mit diesen Werkstoffen gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird ein Werkstoff für die Synthese von Schwefelwasserstoff bei hohen Temperaturen verwendet mit einem Gehalt an Al von bevorzugt mindestens 1 %, besonders
20 bevorzugt 1 bis 10 %, insbesondere 1 bis 5 % und gegebenenfalls einem Gehalt an Cu, Co und/oder Y von bevorzugt 0 bis 5 %, besonders bevorzugt 0 bis 2 %, wobei die Prozentsätze in Gew.-% angegeben werden. Weiterhin können unter anderem die Elemente Fe, Cr, Ni, sowie Zusätze
25 von Mo, Ti, P, S, Mn, Si, C und weiteren Elementen in unterschiedlichster Zusammensetzung enthalten sein. Es hat sich gezeigt, dass auch die Erhöhung des Anteils an Cr die Beständigkeit erhöht, allerdings ist der Einfluss der Zusätze Co, Al, Cu und/oder Y größer.

- 30 Bevorzugt werden NiCr-Legierungen eingesetzt, insbesondere ein Werkstoff, der die Bestandteile 0-0,3 % C, 0-2,5 % Si, 0-2,5 % Mn, 0-0,1 % P, 0-0,3 % S, 15,0-28,0 % Cr, 0-1,0 % Cu, 0-Rest % Fe, 1,0-5,0 % Al, 0-2,5 % Co, 0-1,5 % Ti, 0-0,4 % Y sowie 20 bis 70 % Ni enthält.

Besonders bevorzugt ist ein Werkstoff, der die Bestandteile
0,1-0,25 % C, 0-0,5 % Si, 0-0,5 % Mn, 0-0,05 % P, 0-0,02 %
S, 19,0-27,0 % Cr, 0-0,2 % Cu, 2,0-Rest % Fe, 1,5-4,0 % Al,
0-0,3 % Co, 0,1-0,3 % Ti, 0,05-0,15 % Y sowie 30 bis 70 %
5 Ni enthält.

Die Prozentsätze werden immer auf 100% gerechnet.

Im Rahmen von Untersuchungen wurden beispielsweise folgende
Werkstoffe auf ihre Eignung geprüft, die nach DIN und der
entsprechenden US-Norm bezeichnet sind:

DIN-Nr.	US-Norm-Nr.
1.4571	AlSi 316Ti
1.4841	AlSi 314
2.4851	UNS N06601 (alloy 601)
2.4633	UNS N06025
3.3535	AA 5754

10 Bevorzugt eingesetzt werden beispielsweise die Werkstoffe
2.4633, 2.4851 oder 3.3535.

Wesentlich ist die Gegenwart von Aluminium in dem
Werkstoff.

15 Gegenstand der Erfindung ist ebenso die Verwendung der
erfindungsgemäßen Reaktionsbehälter bei der Herstellung von
Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und Schwefel,
insbesondere bei hohen Temperaturen.

Die Temperaturen bei der Synthese von Schwefelwasserstoff
liegen im Bereich von 300 bis 600 °C, insbesondere 400 bis
20 550 °C.

Bei der Synthese von Schwefelwasserstoff ist neben der
Anwesenheit des Zielprodukts auch die Gegenwart von

Schwefel, Wasserstoff, Verunreinigungen oder Nebenprodukten von Bedeutung für die Beständigkeit des Reaktionsbehälters. Es ist sogar möglich, dass bei der Synthese von Schwefelwasserstoff alleine die Hilfsstoffe, Einsatzstoffe, deren Verunreinigungen oder Nebenprodukte sowie die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs und die Reaktionsbedingungen die Materialauswahl für den Reaktionsbehälter bestimmen.

Die Beständigkeit wird in Form der Abtragsrate gemessen sowie durch optische bzw. mikroskopische Betrachtung festgestellt.

Als geringe Abtragsrate gilt bei der Schwefelwasserstoffsynthese bei hohen Temperaturen ein gleichmäßiger Flächenabtrag von weniger als 0,5 mm/a, bevorzugt weniger als 0,3 mm/a. Sollte der Abtrag zwischen 0,1 und 0,3 mm/a betragen, so kann dieser für einen Langzeitbetrieb des Reaktionsbehälters üblicherweise durch einen Korrosionszuschlag ausgeglichen werden. Abträge > 0,5 mm/a würden zu massiven Verstopfungen von Apparaten und Rohrleitungen sowie zu deutlich erhöhtem Materialaufwand, hohen Instandhaltungskosten und größeren Sicherheitsrisiken führen.

Es kann von Vorteil sein, den Reaktionsbehälter nur teilweise aus dem sehr beständigen Werkstoff anzufertigen, wenn beispielsweise gewisse Halbzeuge nicht in den gewünschten Abmessungen verfügbar oder dann sehr teuer sind. Dann werden konventionelle Werkstoffe wie normaler oder hochlegierter Edelstahl mit entsprechendem Korrosionszuschlag aufgrund der besseren Verfügbarkeit oder des deutlich geringeren Preises für diesen begrenzten Teil des Reaktionsbehälters eingesetzt während der restliche Teil des Reaktionsbehälters aus dem beständigen Werkstoff besteht. Da das Korrosionsverhalten stark von der Temperatur abhängt und die Temperatur innerhalb des Reaktionsbehälters unterschiedlich sein kann, können auch

nur die Teile des Reaktionsbehälters, die während des Reaktionsablaufs hohen Temperaturen ausgesetzt sind, aus dem beständigen Werkstoff mit den gewünschten geringen Abtragsraten bestehen, während der restliche Teil aus
5 anderen Werkstoffen mit ggf. höheren Abtragsraten gefertigt ist. Auch Anschlussleitungen, Armaturen oder Mess- und Regelorgane können den erfindungsgemäßen Werkstoff enthalten.

Gegebenenfalls ist es zweckmäßig, den Reaktionsbehälter
10 oder die eingesetzten Werkstoffteile vor dem ersten Gebrauch chemisch oder thermisch vorzubehandeln, z.B. durch Beizen oder durch eine Voroxidation bei hohen Temperaturen. Dies kann die Beständigkeit des Reaktionsbehälters steigern. Dabei werden dem Fachmann bekannte Verfahren
15 verwendet.

Für die Fertigung und Montage des Reaktionsbehälters werden dem Fachmann bekannte Verfahren wie beispielsweise Schweißen verwendet. In diesem Zusammenhang können ebenfalls geeignete Zusatzwerkstoffe zur
20 Oberflächenbehandlung oder zum Verbinden von Bauteilen wie beispielsweise Schweißzusatzwerkstoffe eingesetzt werden.

Bezüglich der Form bestehen für den Reaktionsbehälter keine besonderen Einschränkungen. Als Beispiel sei genannt, dass Teile des Reaktionsbehälters aus Rohren mit einem
25 Innendurchmesser von 30 bis 130 mm, einer Wanddicke von 1 bis 5 mm und einer Länge von 1000 bis 4000 mm verwendet werden können. Von solchen Rohren werden mehrere Exemplare in einem Druckbehälter eingesetzt und beispielsweise Temperaturen zwischen 350 und 600 °C und Drücken von 0,2
30 bis 30 bar ausgesetzt. Der Reaktionsbehälter oder Teile des Reaktionsbehälters für die Synthese von Schwefelwasserstoff können mit Katalysator gefüllt werden. Ein anderer Teil des Reaktionsbehälters kann vorwiegend mit flüssigem Schwefel und weitere Teile vorwiegend mit Gasen gefüllt sein. Der
35 verwendete Werkstoff kann zusätzlich durch seine

Bestandteile die Umsetzung zu Schwefelwasserstoff beschleunigen.

Das Verfahren zur Herstellung von Schwefelwasserstoff ist ebenso Bestandteil der Erfindung, wobei das Verfahren in
5 den erfindungsgemäßen Behältern abläuft.

Der Fachmann ist in der Auswahl der zu kombinierenden Verfahrensschritte zur Herstellung von Schwefelwasserstoff frei, wobei auch mehrere Reaktionsbehälter und verschiedene Apparate zur Abtrennung von Nebenprodukten oder
10 unverbrauchten Einsatzstoffen verwendet werden können.

Beispielsweise wird zur Herstellung von Schwefelwasserstoff Wasserstoff bei einem Druck von 8 bis 20 bar in den Reaktionsbehälter in flüssigen Schwefel eingeleitet und in einen nachgeschalteten Reaktionsraum des Reaktionsbehälters
15 umgesetzt. Die gesamte Anordnung wird bevorzugt bei der gleichen Temperatur betrieben.

Weiterhin läuft die Umsetzung zu Schwefelwasserstoff bevorzugt in Gegenwart eines heterogenen Katalysators ab. Dabei handelt es sich bevorzugt um einen
20 schwefelbeständigen Hydrierkatalysator, der bevorzugt aus einem Träger wie beispielsweise Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid oder Titanoxid besteht sowie eines oder mehrere der aktiven Elemente Molybdän, Nickel, Wolfram, Vanadium, Kobalt, Schwefel, Selen, Phosphor,
25 Arsen, Antimon und Wismut enthält. Der Katalysator kann sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase eingesetzt werden. Je nach Reaktionsbedingungen, insbesondere bei hohen Temperaturen kann zumindest ein Teil des Schwefelwasserstoffs im Reaktionsbehälter auch ohne die
30 Einwirkung eines Katalysators gebildet werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden mehrere, insbesondere zwei oder drei Reaktionsbehälter aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff in Serie geschaltet. Dabei

wird der im ersten Reaktionsbehälter nur teilweise umgesetzte Wasserstoff zusammen mit dem gebildeten Schwefelwasserstoff in einem weiteren Reaktionsbehälter zur weiteren Umsetzung zu Schwefelwasserstoff bevorzugt in flüssigem Schwefel verteilt und direkt im Bereich des flüssigen Schwefels und/oder in einem nachgeschalteten Gasraum weiter zu Schwefelwasserstoff umgesetzt. Bei der Verwendung von zwei in Reihe geschalteten Reaktionsbehältern beträgt der Umsatz von Wasserstoff nach dem ersten Reaktor im allgemeinen zwischen 40 und 85 %. Werden drei Reaktoren eingesetzt, so beträgt der Umsatz von Wasserstoff nach dem ersten Reaktor 20 bis 50 % und nach dem zweiten Reaktor im allgemeinen 50 bis 85 %. Sollten mehrere Reaktionsbehälter (Reaktoren) eingesetzt werden, so können bevorzugt alle oder auch nur einer aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff bestehen. Sollten mehrere Reaktionsbehälter in Reihe geschaltet sein, so können auch deren Verbindungs- oder Anschlussleitungen sowie Armaturen und Mess- und Regelorgane aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff bestehen.

Anstelle von reinem Wasserstoff kann auch verunreinigter Wasserstoff durch den flüssigen Schwefel geleitet werden. Die Verunreinigungen können beispielsweise Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Wasser, Methanol, Methan, Ethan, Propan, oder andere leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe sein. Bevorzugt wird Wasserstoff mit einer Reinheit größer als 65 Vol.-% eingesetzt, wovon bevorzugt mehr als 98 % des eingesetzten Wasserstoffs zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden. Die Verunreinigungen im Wasserstoff oder deren Reaktionsprodukte werden bevorzugt vor der Synthese von Methylmercaptan nicht abgetrennt, sondern im Eduktgemisch belassen. Die Wahl des erfindungsgemäßen Werkstoffs des Reaktionsbehälters wird durch die Reinheit des eingesetzten Wasserstoffs bevorzugt nicht beeinflusst. Gleiches gilt für den Einsatz des verwendeten Schwefels. Auch dieser kann unterschiedliche Verunreinigungen enthalten.

Insgesamt kann durch die Erfindung einerseits ein wirtschaftlicherer Betrieb von Produktionsanlagen für Schwefelwasserstoff ermöglicht werden, da der Reaktionsbehälter auch bei langem Betrieb von mehreren
5 Jahren oder Jahrzehnten nur wenig gewartet, repariert und nicht teilweise oder vollständig ersetzt werden muss. Andererseits wird durch die Wahl eines beständigen Werkstoffes die Anlagensicherheit erhöht, weil die Gefahr des Materialversagens, die Wahrscheinlichkeit von Unfällen
10 durch den Austritt von Gefahrstoffen minimiert wird. Dies ist von besonderer Bedeutung bei sehr giftigen Stoffen wie Schwefelwasserstoff.

Zudem ermöglicht das Auffinden von bei hohen Temperaturen stabilen Werkstoffen die Weiterentwicklung des
15 Gesamtverfahrens zur Herstellung von Schwefelwasserstoff, da Grenzen die bisher durch die Materialbeständigkeit vorgegeben wurden, verschwinden bzw. zu höheren Reaktionstemperaturen verschoben werden.

In einer Ausführungsform des Reaktionsbehälters zur
20 Herstellung von Schwefelwasserstoff wird auf seine Oberfläche ein Überzug aus vorwiegend Aluminium- bzw. Aluminiumoxid aufgebracht. Der Aluminium- bzw. Aluminiumoxidgehalt des Überzugs beträgt dabei bevorzugt mehr als 40 %, besonders bevorzugt mehr als 70 %. Neben
25 Aluminium können auch weitere Elemente enthalten sein. Die Art und Weise das Aufbringens dieses Überzugs kann durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Verfahren wie beispielsweise durch Flamspritzen, chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (CVD, PVD),
30 Schmelztauchen oder elektrolytische Abscheidung erfolgen. Die Dicke dieser Beschichtung unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, doch um die Haltbarkeit zu erhöhen, soll sie vorzugsweise mehr als 100 µm, besser mehr als 150 µm betragen, gewöhnlich liegt sie unter 1 mm. Hinsichtlich des
35 zu beschichtenden Werkstoffes gibt es ebenfalls keine

Beschränkungen, so können beispielsweise übliche Stähle oder Edelstähle, wie 1.4571 beschichtet werden. Es muss lediglich sichergestellt werden, dass die Beschichtung stabil anhaftet. Zu bevorzugen sind zu beschichtende
5 Werkstoffe mit in etwa den gleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, um ein Abplatzen der Schichten bei Abkühlen und Aufheizen zu verhindern.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der Gehalt an Aluminium an der Oberfläche eines Stahls
10 angereichert. Dies erfolgt nicht durch eine Schichtbildung, sondern durch Festkörperdiffusion des Aluminiums in die oberflächennahen Bereiche bei hohen Temperaturen. Dabei gehen die verwendeten Aluminiumpulver mit dem Werkstoff eine Verbindung ein. Dies hat den Vorteil das keine
15 unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie bei einer Beschichtung zum Abplatzen oder zur Rissbildung führen können. Der dann mit Aluminium an der Oberfläche angereicherte Werkstoff hat dann in den oberflächennahen Zonen (0 bis 0,5 mm) einen Aluminiumgehalt von mindestens 1
20 %, bevorzugt mehr als 3 %, besonders bevorzugt mehr als 5 %. Hinsichtlich des mit Aluminium an der Oberfläche anzureichernden Werkstoffes gibt es lediglich die Beschränkungen, dass das Aluminium durch Festkörperdiffusion in die oberflächennahen Schichten
25 eindringen kann.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Werkstoffprobe des Edelstahls mit der Werkstoffnummer 1.4571 und EN Werkstoffkurzname X6CrNiMoTi17-12-2 der
30 chemischen Zusammensetzung < 0,08 % C, < 1,0 % Si, < 2,0 % Mn, < 0,045 % P, < 0,015 S, 16,5-18,5 % Cr, 2,0-2,5 % Mo, < 0,7 % Ti Rest Fe sowie 10,5-13,5 % Ni mit einer äußeren Oberfläche von 15,94 cm² und einer Masse von 15,54 g wurde in einem Autoklav untersucht, der mit 200 ml Schwefel

gefüllt und mit einem Drittel Wasserstoff und zwei Drittel Schwefelwasserstoff auf einen Druck von 12 bar aufgedrückt war. Der Autoklav wurde bei einer Temperatur von 450 °C 450 h bei konstanten Bedingungen betrieben. Nach dem Öffnen des Autoklaven wurde die Werkstoffprobe entnommen und untersucht. Allein optisch war zu erkennen, dass der Werkstoff an der Oberfläche teilweise deutlich abgeplatzt war. Nach Entfernung der an der Oberfläche nur noch lose anhaftenden Teile betrug die Masse der Werkstoffprobe 14,78 g, was einem Massenverlust von 0,76 g und einer Abtragung von 476 g/m² oder einer Abtragsrate von 1,15 mm/a entspricht.

Vergleichsbeispiel 2

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde ein weiterer Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4841, dem EN Werkstoffkurznamen X15CrNiSi25-20, und der chemischen Zusammensetzung < 0,2 % C, 1,5-2,5 % Si, < 2,0 % Mn, < 0,045 % P, < 0,03 S, 24,0-26,0 % Cr, Rest Fe sowie 19,0-22,0 % Ni im Autoklav untersucht. Allein optisch war zu erkennen, dass der Werkstoff an der Oberfläche teilweise deutlich abgeplatzt war. Nach Entfernung der an der Oberfläche nur noch lose anhaftenden Teile betrug der Massenverlust einer Abtragung von 296 g/m² oder einer Abtragsrate von 0,72 mm/a.

25

Beispiel 1

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde ein weiterer Werkstoff, Alloy 601 mit der Werkstoffnummer 2.4851 und dem EN Werkstoffkurznamen NiCr23Fe mit einer chemischen Zusammensetzung < 0,1 % C, < 0,5 % Si, < 1,0 % Mn, < 0,02 % P, < 0,015 S, 21,0-25,0 % Cr, < 0,5 % Cu, < 18,0 % Fe, 1,0-1,7 % Al, < 1,0 % Co, < 0,5 % Ti, 0,05-0,12 % Y sowie 58,0-63,0 % Ni im Autoklav untersucht. Optisch waren nur ein

geringer abgeplatzter Werkstoffanteil zu erkennen. Nach Entfernung der an der Oberfläche nur noch lose anhaftenden Teile entsprach der Massenverlust einer Abtragung von 158 g/m² oder einer Abtragsrate von 0,38 mm/a.

5

Beispiel 2

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde ein weiterer Werkstoff, Alloy 602 CA mit der Werkstoffnummer 2.4633 und dem EN Werkstoff Kurznamen NiCr25FeAlY mit einer chemischen
10 Zusammensetzung 0,15-0,25 % C, < 0,5 % Si, < 0,50 % Mn, < 0,02 % P, < 0,01 % S, 24,0-26,0 % Cr, < 0,1 % Cu, 8,0-11,0 % Fe, 1,8-2,4 % Al, < 0,3 % Co, 0,1-0,2 % Ti, 0,05-0,12 % Y sowie 41,0-66,0 % Ni im Autoklav untersucht. Optisch waren
15 keine abgeplatzten Schichten, Risse oder Löcher zu erkennen. Nach Entfernung der an der Oberfläche nur noch lose anhaftenden Teile betrug der Massenverlust einer Abtragung von 82 g/m² oder einer Abtragsrate von 0,19 mm/a.

Beispiel 3

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde ein weiterer Werkstoff
20 mit der Werkstoffnummer 3.3535 und dem EN Werkstoff Kurznamen AW-Al Mg3 mit einer chemischen Zusammensetzung < 0,4 % Si, < 0,50 % Mn, < 0,3 % Cr, < 0,1 % Cu, < 0,04 % Fe, 96,0-97,5 % Al, < 0,15 % Ti, < 0,2 % Zn, < 0,3 % Cr sowie 2,6-3,6 % Mg im Autoklav untersucht. Optisch war keine
25 abgeplatzten Schichten, Risse oder Löcher zu erkennen. Der Massenverlust betrug einer Abtragung von 0,8 g/m² oder einer Abtragsrate von 0,003 mm/a.

Beispiel 4

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde ein weiterer Werkstoff
30 1.4571 mit einer etwa 100 µm dicken Oberflächenbeschichtung aus Al₂O₃ im Autoklav untersucht. Optisch waren keine abgeplatzten Werkstoffanteile, Risse oder Löcher zu

erkennen. Der Massenverlust war dabei sehr gering, was einer vernachlässigbaren Abtragung von $0,5 \text{ g/m}^2$ oder einer Abtragsrate von $0,002 \text{ mm/a}$ entspricht.

Es ist festzustellen, dass bei den in Beispielen 1-4
5 eingesetzten Werkstoffen ein deutlich geringerer
Massenverlust bzw. Abtrag in Gegenwart von Schwefel,
Wasserstoff und Schwefelwasserstoff eintritt. Somit gelten
diese aluminiumhaltigen Werkstoffe und deren chemische
Zusammensetzung als deutlich besser geeignet zur
10 Konstruktion eines Reaktionsbehälters für die Synthese von
Schwefelwasserstoff.

Patentansprüche

1. Reaktionsbehälter für die Verwendung bei der Herstellung von Schwefelwasserstoff durch Reaktion zwischen Schwefel und Wasserstoff, dadurch
5 gekennzeichnet, dass der Reaktionsbehälter und gegebenenfalls Anschlussleitungen sowie Armaturen und Mess- und Regelorgane teilweise oder vollständig aus einem gegen das Reaktionsgemisch beständigen Werkstoff bestehen, der Aluminium enthält.
- 10 2. Reaktionsbehälter gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff einen Anteil von mehr als 1 Gew.-% Aluminium aufweist.
3. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff einen
15 Anteil von 1 bis 10 Gew.-% Aluminium, und einen Gehalt an Cu, Co und/oder Y von 0 bis 5 Gew.-% aufweist.
4. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff die Bestandteile 0-
0,3 % C, 0-2,5 % Si, 0-2,5 % Mn, 0-0,1 % P, 0-0,3 % S,
20 15,0-28,0 % Cr, 0-1,0 % Cu, 0-Rest % Fe, 1,0-5,0 % Al, 0-2,5 % Co, 0-1,5 % Ti, 0-0,4 % Y sowie bis 70 % Ni (% in Gew.-%) enthält.
5. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff die
25 Bestandteile 0,1-0,25 % C, 0-0,5 % Si, 0-0,5 % Mn, 0-0,05 % P, 0-0,02 % S, 19,0-27,0 % Cr, 0-0,2 % Cu, 2-Rest % Fe, 1,5-4,0 % Al, 0-0,3 % Co, 0,1-0,3 % Ti, 0,05-0,15 % Y sowie 30 bis 70 % Ni enthält.
6. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff an der Kontaktfläche zu dem Reaktionsgemisch mit Aluminiumoxid oder Aluminium beschichtet ist.

7. Reaktionsbehälter gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mittels Flammsspritzen aufgebracht wurde.
8. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 6 oder 7,
5 dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht 0,05 bis 1,0 mm beträgt.
9. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 6-8, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 1.4571 beschichtet wird.
- 10 10. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff in der oberflächennahen Zone mit Aluminiumoxid oder Aluminium im Vergleich zum Ausgangswerkstoff angereichert ist.
11. Reaktionsbehälter gemäß Anspruch 10, dadurch
15 gekennzeichnet, dass die Anreicherung mittels Festkörperdiffusion bei hohen Temperaturen erfolgt.
12. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der mit Aluminium angereicherten Zone 0,05 bis 1,0 mm beträgt.
- 20 13. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 1.4571 mit Aluminium in der oberflächennahen Zone angereichert wird.
14. Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1-13, dadurch
25 gekennzeichnet, dass der Werkstoff durch Beizen oder Voroxidation vorbehandelt wird.
15. Verwendung der Reaktionsbehälter gemäß den Ansprüchen 1-13 zur Herstellung von Schwefelwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in dem
30 Reaktionsbehälter >0 bis 50 bar beträgt.

16. Verwendung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Druck in dem Reaktor für die Schwefelwasserstoffsynthese auf >9 bis 20 bar beläuft.
- 5 17. Verwendung gemäß Ansprüchen 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur zwischen 300 und 600 °C erfolgt.
- 10 18. Verwendung gemäß den Ansprüchen 15-17, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators erfolgt.
- 15 19. Verwendung gemäß den Ansprüchen 15-18, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese von Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Trägerkatalysators erfolgt, der eines oder mehrere der aktiven Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Molybdän, Nickel, Wolfram, Vanadium, Kobalt, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Silizium, Aluminium, Titan und Zirkonium enthält.
- 20 20. Verwendung gemäß den Ansprüchen 15-19, dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelwasserstoff in zwei oder mehreren in Reihe geschalteten oder verbundenen Reaktionsbehältern hergestellt wird.
- 25 21. Verwendung gemäß den Ansprüchen 15-20, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung von Schwefelwasserstoff eingesetzte Wasserstoff weitere Substanzen enthält.
- 30 22. Verwendung gemäß den Ansprüchen 15-21, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung von Schwefelwasserstoff eingesetzte Schwefel weitere Substanzen enthält.

23. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung von Schwefelwasserstoff eingesetzte Wasserstoff weitere Substanzen und das aus der Schwefelwasserstoffsynthese austretende Reaktionsgemisch neben Schwefelwasserstoff Nebenprodukte oder Ausgangsstoffe enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B17/16 B01J19/02 C22C38/08

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)

C01B C22C B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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	DE 558 432 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 7 September 1932 (1932-09-07)	1,2,6, 15-22
Y	page 1, line 39 - page 2, line 18 page 2, line 56 - line 60; example 1 -----	3-5,7-14
X	US 2 965 455 A (MAUDE AYLMEYER H ET AL) 20 December 1960 (1960-12-20) column 3, line 29 - line 53 column 3, line 66 - line 75 column 4, line 31 - line 35 column 5, line 65 - line 69 column 6, line 61 - line 66 -----	1,6,15, 17-19,23
Y	GB 1 147 574 A (INT NICKEL LTD [GB]) 2 April 1969 (1969-04-02) page 1, line 11 - line 45 page 1, line 69 - page 2, line 13 ----- -/--	3-5,14

☒ 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 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

6 July 2007

Date of mailing of the international search report

23/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Schmitt, Ruth

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053157

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 623 869 B1 (NISHIYAMA YOSHITAKA [JP] ET AL) 23 September 2003 (2003-09-23) column 2, line 46 - column 3, line 54 column 11, line 53 - line 59 column 12, line 13 - line 20 -----	3-5,7,8, 14
A	GB 366 762 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 11 February 1932 (1932-02-11) page 1, line 38 - line 55 -----	1-3
A	EP 0 851 037 B1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 4 September 2002 (2002-09-04) cited in the application paragraphs [0001], [0011], [0035] - [0038]; table 1 -----	1-3
Y	EP 0 022 349 A1 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 14 January 1981 (1981-01-14) page 1, line 6 - line 7 page 2, line 31 - page 3, line 18 -----	9
Y	C. ROSSADO, M. SCHÜTZE: MATERIALS AND CORROSION, vol. 54, no. 11, 2003, pages 831-853, XP002441147 Weinheim page 832, column 1, line 18 - column 2, line 18 page 833, column 1, line 29 - line 32 page 848, column 1, line 22 - column 2, line 9; figure 41; tables 1,7 -----	10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053157

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 558432	C	07-09-1932	NONE	
US 2965455	A	20-12-1960	NONE	
GB 1147574	A	02-04-1969	BE 711405 A FR 1555208 A	28-08-1968 24-01-1969
US 6623869	B1	23-09-2003	CA 2420010 A1 CN 1463296 A EP 1403392 A1 WO 02103072 A1 JP 2003073763 A	17-02-2003 24-12-2003 31-03-2004 27-12-2002 12-03-2003
GB 366762	A	11-02-1932	NONE	
EP 0851037	B1	04-09-2002	AU 696908 B2 AU 6017596 A EP 0851037 A1	24-09-1998 07-01-1998 01-07-1998
EP 0022349	A1	14-01-1981	CH 644637 A5 US 4297150 A	15-08-1984 27-10-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053157

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B17/16 B01J19/02 C22C38/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B C22C B01J

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	DE 558 432 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 7. September 1932 (1932-09-07)	1,2,6, 15-22
Y	Seite 1, Zeile 39 - Seite 2, Zeile 18 Seite 2, Zeile 56 - Zeile 60; Beispiel 1	3-5,7-14
X	US 2 965 455 A (MAUDE AYLMEYER H ET AL) 20. Dezember 1960 (1960-12-20) Spalte 3, Zeile 29 - Zeile 53 Spalte 3, Zeile 66 - Zeile 75 Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 35 Spalte 5, Zeile 65 - Zeile 69 Spalte 6, Zeile 61 - Zeile 66	1,6,15, 17-19,23
Y	GB 1 147 574 A (INT NICKEL LTD [GB]) 2. April 1969 (1969-04-02) Seite 1, Zeile 11 - Zeile 45 Seite 1, Zeile 69 - Seite 2, Zeile 13	3-5,14
	----- -/-	

☒ 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
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 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

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitt, Ruth

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 623 869 B1 (NISHIYAMA YOSHITAKA [JP] ET AL) 23. September 2003 (2003-09-23) Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 54 Spalte 11, Zeile 53 - Zeile 59 Spalte 12, Zeile 13 - Zeile 20 -----	3-5,7,8, 14
A	GB 366 762 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 11. Februar 1932 (1932-02-11) Seite 1, Zeile 38 - Zeile 55 -----	1-3
A	EP 0 851 037 B1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 4. September 2002 (2002-09-04) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0011], [0035] - [0038]; Tabelle 1 -----	1-3
Y	EP 0 022 349 A1 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 1, Zeile 6 - Zeile 7 Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 18 -----	9
Y	C. ROSSADO, M. SCHÜTZE: MATERIALS AND CORROSION, Bd. 54, Nr. 11, 2003, Seiten 831-853, XP002441147 Weinheim Seite 832, Spalte 1, Zeile 18 - Spalte 2, Zeile 18 Seite 833, Spalte 1, Zeile 29 - Zeile 32 Seite 848, Spalte 1, Zeile 22 - Spalte 2, Zeile 9; Abbildung 41; Tabellen 1,7 -----	10-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören.

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053157

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 558432	C	07-09-1932	KEINE		
US 2965455	A	20-12-1960	KEINE		
GB 1147574	A	02-04-1969	BE	711405 A	28-08-1968
			FR	1555208 A	24-01-1969
US 6623869	B1	23-09-2003	CA	2420010 A1	17-02-2003
			CN	1463296 A	24-12-2003
			EP	1403392 A1	31-03-2004
			WO	02103072 A1	27-12-2002
			JP	2003073763 A	12-03-2003
GB 366762	A	11-02-1932	KEINE		
EP 0851037	B1	04-09-2002	AU	696908 B2	24-09-1998
			AU	6017596 A	07-01-1998
			EP	0851037 A1	01-07-1998
EP 0022349	A1	14-01-1981	CH	644637 A5	15-08-1984
			US	4297150 A	27-10-1981