

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 53/86	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07698
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)

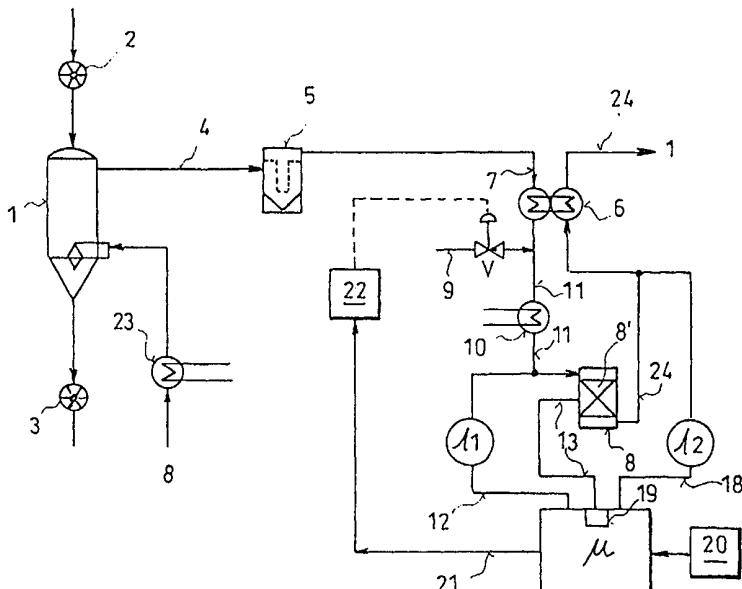
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH99/00332	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juli 1999 (19.07.99)	
(30) Prioritätsdaten: 198 35 186.0 4. August 1998 (04.08.98) DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÜHLER AG [CH/CH]; CH-9240 Uzwil (CH).	
(72) Erfinder; und	Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FERREIRA, Claudemiro [BR/CH]; Grünring 9, CH-9524 Zuzwil (CH). NAEF, Urs, Georg [CH/CH]; Alte Schaffhauserstrasse 8, CH-8413 Neftenbach (CH). BORER, Camille [CH/CH]; Hellerweg 12, CH-8247 Flurlingen (CH).	Mit internationalem Recherchenbericht.
(74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).	

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING A GAS STREAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG EINES GASSTROMS

(57) Abstract

The invention relates to a method for purifying a gas stream containing impurities composed of organic compounds, said gas stream flowing out of a reactor (1) designed for solid phase condensation, preferably for aromatic polyesters and polyamides. According to said method, a gas containing at least oxygen is fed to the gas stream containing the impurities. The combined gas stream is then conveyed, at a high temperature, especially from 280 °C to 380 °C, onto a catalyst (8) containing rhodium or a rhodium alloy on an inert porous support. It was found advantageous that the amount of oxygen used be hypo stoichiometric, in relation to the organic impurities, and/or that the ratio of oxygen to impurities be controlled by means of a lambda probe (Λ). Such a lambda probe (Λ) is used in a facility according to the invention.



(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Reinigung eines einen Reaktor (1) für die Festphasen-Kondensation, vorzugsweise für aromatische Polyester und Polyamiden, verlassenden Gasstroms mit von organischen Verbindungen gebildeten Verunreinigungen wird ein Sauerstoff mindestens enthaltendes Gas dem verunreinigten Gasstrom zugeführt. Der gemeinsame Gasstrom wird dann bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 280 °C bis 380 °C, über ein Rhodium oder Rhodium-Legierung auf einem porösen, inerten Träger enthaltenden Katalysator (8) geführt. Es wurde nun als vorteilhaft gefunden, wenn die verwendete Sauerstoffmenge in Bezug auf die organischen Verunreinigungen hypo-stöchiometrisch ist, und/oder das Verhältnis von Sauerstoff zu den Verunreinigungen mittels mindestens einer Lambda-Sonde (Λ) überwacht wird. Eine solche Lambda-Sonde (Λ) findet in einer erfundungsgemässen Anlage Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Reinigung eines Gasstroms

5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruches 1 sowie auf eine Anlage nach dem Oberbegriff des Anspruches 7.

Verfahren und Anlagen dieser Art sind aus den US-A-5,547,652 oder 5,612,011 bekannt geworden. Es geht dabei um die Reinigung der Abgase des Prozesses mittels eines Katalysators (im Gegensatz zur Reinigung durch Gaswäsche), oder, anders ausgedrückt, um die Nachverbrennung (Oxydation) der Verunreinigungen. Es versteht sich, dass daher das Verhältnis der Sauerstoffmenge zu den Verunreinigungen von höchster Bedeutung ist. Dabei waren bisher zwei Überlegungen massgebend: Einerseits ging man davon aus, dass zur vollständigen Oxydation der Verunreinigungen eine mindestens stöchiometrische Menge an Sauerstoff nötig sei. Anderseits dachte man, dass angesichts dieser Forderung die Überwachung der Sauerstoffmenge das beste Mittel sei, um den Reinigungsprozess unter Kontrolle zu halten.

Im Verlaufe der Zeit stellte sich dann heraus, dass trotz Zufuhr einer stöchiometrischen Menge an Sauerstoff die Oxydation nicht vollständig erfolgte, so dass das erstgenannte Patent immerhin noch 10 ppm an unverbranntem Sauerstoff zulässt. Auch dies erwies sich hinsichtlich des Reinigungseffektes als nicht optimal, weshalb man den Überschuss der Sauerstoffmenge noch steigerte. Im Ergebnis musste dann im zweitgenannten Patent eine noch höhere Menge an unverbranntem Sauerstoff von 250 ppm in Kauf nehmen, dachte aber, damit ein optimales Ergebnis geliefert zu haben.

Die beiden genannten Patente beziehen sich auf die Reinigung von Prozessgasen bei der Herstellung von aromatischen Polyestern. Selbstverständlich ist die Gasreinigung besonders bei aromatischen Verbindungen von Interesse, und besonders bei Polyestern, doch liegt es auf der Hand, dass solche Reinigungsverfahren auch bei anderen Gasen und Verunreinigungen anzuwenden sind, beispielsweise auch bei Polyamiden, wie aromatischem PA, oder auch bei der Reinigung von Abgasen bei der Bearbeitung natürlicher Stoffe, wie bei der Kaffee- oder Kakaoröstung.

- Die vorliegende Erfindung geht nun den umgekehrten Weg. Dieser besteht grundsätzlich darin, dass statt die Sauerstoffmenge in den Vordergrund zu stellen, die Menge der Restverunreinigungen zum Mass genommen wird bzw. das Verhältnis der Sauerstoffmenge zu den Restverunreinigungen. Dieser erste Schritt der Erfindung führte in der Folge zu erstaunlichen Erkenntnissen. Zum einen zeigten Versuche der Anmelderin, dass – gerade im Gegensatz zu den bisherigen Überlegungen der Fachleute – die stöchiometrische oder hyper-stöchiometrische Sauerstoffmenge nicht zur optimalen Reinigung führt, und dass die bisherigen Massnahmen nicht nur eine grosse Menge an Sauerstoff benötigten (falls man nicht einfach Luft einsetzte), sondern dadurch die ganze Anlage eher überdimensioniert und verteuerzt wurde. Zum anderen zeigte sich, dass das bisher angewandte Messprinzip auf falschen Voraussetzungen beruhte und damit letztlich ungenaue Ergebnisse lieferte.
- 15 Deshalb liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die bisherigen Verfahren zur Reinigung eines Gasstromes der im Oberbegriff des Anspruches 1 genannten Art hinsichtlich ihrer Wirksamkeit zu verbessern. Dies gelingt durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1.
- 20 Die hypo-stöchiometrische Sauerstoffmenge beträgt bevorzugt 98% bis < 100%, vorzugsweise wenigstens 99%, der stöchiometrischen.

An sich ist es überaus überraschend, dass gerade eine hypo-stöchiometrische Menge an Sauerstoff zum besseren Ergebnis führt, und die theoretische Erklärung für dieses Phänomen liegt noch nicht vor. Versuche haben aber diese Tatsache bestätigt; es werden nämlich kaum mehr messbare Restverunreinigungen bzw. Reste an unverbranntem Sauerstoff festgestellt. Natürlich ist es schwierig, solch geringe Restmengen überhaupt noch zu überwachen. Es hat sich gezeigt, dass - will man tatsächlich die Verbesserung hinsichtlich der Reinigung auf die Spitze treiben – die übliche Sauerstoffsonde nur unvollkommene Ergebnisse liefert. Deshalb ist erfindungsgemäss vorgesehen, eine Lambda-Sonde zu verwenden. Es versteht sich dabei, dass eine solche Lambda-Sonde auch bei der bisher bekannten Vorgangsweise unter Einsatz stöchiometrischer oder hyper-stöchiometrische Sauerstoffmengen eine bessere Überwachung erbringt, dass

sie aber besonders dort von Vorteil ist, wo die zu überwachenden Mengen besonders klein sind.

Eine Lambda-Sonde (lt. Römpps Chemie Lexikon schreibt man "Λ" als Symbol für die 5 molare Elektrolyt-Leitfähigkeit) stellt zwei Edelmetallschichten, wie Pt, auf einem festen Elektrolyten mit angeschlossenen Elektroden dar. Es fällt auf, dass dieser Aufbau dem des zu überwachenden Katalysators sehr ähnlich ist. Deshalb ist es im Rahmen der Erfindung durchaus möglich, den Katalysator selbst als lambdasondenartige Messzelle 10 heranzuziehen, wobei das Überwachungssignal natürlich entsprechend ausgefiltert, entkoppelt bzw. demoduliert werden muss.

Wie und wo immer aber die Lambda-Sonde zwischengeschaltet wird, es ist ein wesentlicher Zug ihrer Verwendung, dass nun eine direkte Messung der beteiligten Elemente bzw. Elektrolyte an Stelle der bisherigen indirekten Messung möglich ist, wobei noch 15 hinzutritt, dass die Lambda-Sonde eine für eine exakte Messung besonders günstige Charakteristik aufweist. Dass sie bisher nicht verwendet wurde, lag wohl daran, dass man von der stöchiometrischen bzw. hyper-stöchiometrischen Sauerstoffmenge so beeinflusst war, dass man meinte den unverbrannten Sauerstoff messen zu müssen. Mit der Lambda-Sonde ist man hingegen auch freier hinsichtlich der Prozessführung, denn 20 wenn das erfindungsgemäße Verfahren für andere Prozesse als die Polykondensation synthetischer Harze einsetzt, ist gegebenenfalls ein Inertgas gar nicht erforderlich, wobei die Messung durch den im Prozess vorhandenen Sauerstoff bei der bisherigen Messmethode noch zusätzlich beeinträchtigt wäre.

25 In jedem Falle kann man aber, wie an sich bekannt, als verunreinigtes Gas ein Inertgas verwenden, das vorzugsweise nach der Reinigung mindestens zum Teil in den Reaktor rückgeführt wird.

Um die blosse Überwachung, die an sich durch das Bedienungspersonal durchgeführt 30 werden kann, zu einer möglichst rasch ansprechenden Regelung zu machen oder wenigstens eine solche zu ermöglichen, ist es allerdings bevorzugt, wenn die Überwachung mittels wenigstens einer Lambda-Sonde vor dem Katalysator erfolgt und/oder dass die Überwachung mittels wenigstens einer Lambda-Sonde am Katalysator erfolgt. Zwar ist natürlich die Überwachung des Endergebnisses der Reinigung, also nach dem

Katalysator, von besonderem Interesse, doch kann eine solche Überwachung bei der Regelung zusätzlich einfließen.

Eine besonders bevorzugte Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Merkmale des Anspruches 8 auf.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels sowie aus den gegebenen Verfahrensbeispielen. Es zeigen:

10

Fig. 1 ein Schema des der Erfindung zugrundeliegenden Prozesses mit einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel;

15

Fig. 2 den Aufbau einer erfindungsgemäss verwendeten Lambda-Sonde;

Fig. 3 ihre Charakteristik und

Fig. 4 eine weitere Charakteristik der Lambda-Sonde

20 Ein Reaktor 1 ist für die Festphasen-Kondensation von Polyesterharzen, wie Polyäthylen-Terephthalat, vorgesehen. Er ist herkömmlich ausgebildet, so dass eine ins einzelne gehende Beschreibung entfallen kann, wobei die Zufuhr und die Abfuhr von Harzmaterial über Zellenradschleusen 2 bzw. 3 erfolgt. Das Abgas des Kondensationsprozesses wird über eine Abgasleitung 4 zunächst einem Filter 5 zum Entfernen partikelförmiger
25 Verunreinigungen zugeführt. Anschliessend wird zweckmässig die Abwärme dieses noch mit gasförmigen Verunreinigungen behafteten Gases in einem Wärmetauscher 6 ausgenutzt, der in einer Zuleitung 7 zu einem Katalysator 8 vorgesehen ist.

Eine Luft Einspeisung 9 sorgt für die Zufuhr eines Sauerstoff mindestens enthaltenden
30 Gases, d.h. entweder von reinem Sauerstoff oder einem Gas wie Luft, das eben nur einen entsprechenden Anteil an Sauerstoff enthält. Dieser Sauerstoff wird zur Oxydation der in dem die Zuleitung 7 durchströmenden Gas enthaltenen Verunreinigungen gebraucht und strömt der Zuleitung 7 kurz vor dem Katalysator 8 zu. Die so miteinander vereinigten, in einer Sammelleitung 11 geführten Gasströme werden zweckmässig vor

dem Katalysator 8 mit Hilfe eines elektrischen Erhitzers 10 auf eine optimale Temperatur für die im Katalysator 8 stattfindenden Oxydation gebracht. Diese liegt zweckmässig im Bereich von 280°C bis 380°C. Anschliessend tritt die Sammelleitung 11 in den Katalysator 8 ein. Die Katalysatoreinheit 8, 8' weist auch eine Ausgangsleitung 24 auf, die 5 vorteilhaft an den Reaktor, z.B. über einen Erhitzer 23 bzw. zuvor über den Wärmetauscher 6 rückgeführt wird, insbesondere dann, wenn – wie bei der Polykondensation üblich, das zu reinigende Gas ein Inertgas, wie Stickstoff, ist.

10 Kurz vor dem Eintritt in den Katalysator 8 liegt an der Sammelleitung 11 eine Lambda-Sonde Λ_1 , die die vereinigten Gase in ihre Elektrolyten bzw. Elemente zerlegt und quantitativ analysiert. Entsprechend dieser Analyse wird ein entsprechendes, vorzugsweise digitales, Ausgangs über eine elektrische Leitung 12 abgegeben. Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist aber noch eine weitere elektrische Leitung 13 vorgesehen, die mit dem Katalysator 8 unmittelbar in Verbindung steht.

15

Der Katalysatorkörper 8' ist ähnlich der in Fig. 2 in einem Schnitt gezeigten Lambda-Sonde Λ aufgebaut, d.h. es ist eine poröse inerte Trägerschicht 16 vorgesehen, an deren Oberfläche eine Edelmetallschicht 14 aufgebracht ist. Die Lambda-Sonde weist auch einen Feststoff-Elektrolyten 17 auf, der mit einer Edelmetallschicht 15 belegt ist. 20 Die Schicht 17 kann beispielsweise aus Zirkonoxyd ZrO_2 bestehen, wogegen die Schichten 14 und 15 meist Pt aufweisen, d.h. entweder zur Gänze aus Platin bestehen oder aus einer Legierung. Während etwa Palladium-Legierungen üblich sind, ist erfindungsgemäss für den Katalysatorkörper 8' vorzugsweise eine Rhodium-Legierung vorgesehen. Dagegen kann die Lambda-Sonde selbst reine Platinschichten 14, 15 aufweisen. Zwischen den Schichten 14 und 15 wird eine Gleichspannung U angelegt, die die gewünschte Elektrolytwirkung hervorruft. Dabei befindet sich das zu untersuchende Gas an der Seite der Schicht 16, wogegen an der Seite der Edelmetallschicht 15 Luft (als Referenz) anliegt.

30 Auf Grund des ähnlichen Aufbaues der Sonde Λ und des Katalysators 8 ist es denkbar, den Katalysator 8 selbst als lambdasondenartige Messeinrichtung, d.h. zum Bestimmen der Elektrolyten, heranzuziehen, und das dabei gewonnene Ausgangssignal wird an die Leitung 13 (Fig. 1) abgegeben.

- Es kann alternativ oder kumulativ auch noch eine weitere Lambda-Sonde Λ_2 , nämlich am Ausgange der Katalysatoreinheit 8, 8' vorgesehen sein. Diese kann das Ergebnis der Reinigung messen und ein entsprechendes Signal an eine Leitung 18 abgeben. Es
- 5 versteht sich, dass gegebenenfalls auch nur eine einzige Lambda-Sonde eingesetzt zu werden braucht, wie es umgekehrt auch im Rahmen der Erfindung liegt, auch noch weitere Messstellen mit Lambda-Sonden vorzusehen. Wenn aber auch die Lambda-Sonde Λ_2 das erreichte Ergebnis misst, so ist nicht zu übersehen, dass sie im Verlaufe des Gasstromes erst zu einem relativ späten Zeitpunkt misst, was für eine schnelle Re-
- 10 gelung unzweckmäßig sein mag. Deshalb kann es günstig sein, in der Leitung 18 ein Differenzierglied vorzusehen, um rascher die Tendenz einer allfälligen Regelabweichung zu erkennen. Anderseits wird es für eine rasche Regelung im allgemeinen vorteilhafter sein, wenn mindestens die Lambda-Sonde Λ_1 zum Einsatz kommt. Im Falle der Verwendung beider Lambda-Sonden Λ_1 und Λ_2 ergibt sich der zusätzliche Vorteil,
- 15 dass die das Messergebnis beeinflussende Alterung des Katalysators bestimmt werden kann, wie dies bei Auto-Katalysatoren bereits festgestellt wurde (Hansjörg Germann et al. "Differences in Pre- and Post-Converter Lambda-Sensor Characteristics" Electronic Engine Controls 1996, SP-1149, pp. 143-147).
- 20 Im dargestellten Ausführungsbeispiel mit drei Messstellen führen die elektrischen Leitungen 12, 13 und 18 zu einem Prozessor μ der die Signale der Leitungen 12 und 18 (soweit sie bereits digital vorliegen) unmittelbar erhält oder an seinem Eingang jeweils einen Analog/Digital-Wandler aufweist. Bei der Leitung 13 wird im allgemeinen eine Vorbearbeitung des über sie zugeführten Messsignals erforderlich sein, um sie von
- 25 Rausch-Signalen u.dgl. abzutrennen. Dies kann in einer Filter-, Demodulator- bzw. (allgemein) Signalformerstufe 19 am Eingang des Prozessors μ erfolgen.

Im Prozessor μ ist zunächst einmal die zeitliche Reihenfolge der Messungen zu berücksichtigen. Die Abfolge wird um so kürzer (und damit für die Regelung weniger relevant)

30 sein, als die Strömungsgeschwindigkeit der Gase zunimmt. Allenfalls werden die über die Leitungen 12, 13 und 18 eingehenden Signale auch gewichtet, bevor sie mit einem SOLL-Signal aus einem, vorzugsweise einstellbaren, Sollwertgeber 20 verglichen werden. Aus dem Ergebnis dieses Vergleiches resultiert ein Abweichungs- bzw. Regelsi-

gnal, das vom Ausgang des Prozessors μ über eine Leitung 21 an einen Regler 22 geführt wird. Der Regler 22 verändert vorteilhaft in entsprechender Weise ein Ventil V in der Leitung 9.

- 5 Oben ist bereits der Aufbau der Lambda-Sonde Λ an Hand der Fig. 2 beschrieben worden. Der Vorteil der Verwendung einer solchen Sonde liegt nicht zuletzt darin, dass sie eine sehr steile Charakteristik aufweist, wie sie aus Fig. 3 ersichtlich ist. Darin ist auf der Ordinate der Gleichgewichts-Sauerstoff-Partialdruck in bar aufgetragen, auf der Abszisse das Verhältnis von Sauerstoff zu verbrennendem Verunreinigungsgas. Alternativ
10 kann die Ausgangsspannung der jeweiligen Lambda-Sonde aufgetragen werden (vgl. die Werte für Λ_2 in Tabelle 2), in welchem Falle sich die Kurve C umkehrt und von links oben nach rechts unten abfällt.

Die Lambda-Sonde Λ hat nun eine Charakteristik C, die gerade im Bereich einer
15 strich-punktierten Linie S einen besonders steilen Anstieg zeigt. Die Linie S entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu verbrennendem Verunreinigungsgas. Von dieser Linie S nach links zu liegen die Werte eines "Fettgemisches", d.h. hier liegt der hypo-stöchiometrische Bereich mit geringen Sauerstoffmengen, in dem erfindungsgemäß gearbeitet wird. Wird eine stöchiometrische Sauerstoffmenge als
20 100% angenommen, so geht es nach links in den Bereich von 99% abwärts, wogegen nach rechts zu die hyper-stöchiometrischen Bereiche entsprechend einer Sauerstoffmenge $>100\%$ gelegen sind. Bei der erfindungsgemäßen Regelung wird dementsprechend zweckmäßig in einem Bereich der Kurve C geregelt, der zwischen zwei Punkten P1 und P2 liegt, deren Abstand einem Regelbereich R entspricht.

25

Eine weitere Charakteristik der Lambda-Sonde ist aus der Fig. 4 ersichtlich.

In einem nicht dargestellten aber wohlbekannten Sauerstoffsensor diffundieren die Komponenten des Abgases durch einen Diffusionskanal an die Elektroden einer Pump-
30 und Nernstzelle. Eine Regelelektronik erfasst die Nernstspannung und versorgt die Pumpzelle mit einer variablen Pumpspannung. Dieser Regelkreis ist so ausgelegt, dass die Abgaszusammensetzung im Bereich der Elektroden auf einem konstanten Wert von $\Lambda = 1$ gehalten wird. Der Regler vergleicht die gemessene Nernstspannung mit einem

Sollwert und stellt der Pumpzelle einen solchen Strom zur Verfügung, der bewirkt, dass sich die Sauerstoffkonzentration dem Sollwert immer mehr annähert.

- An Hand der Fig. 4 ist dargestellt, wie der Pumpstrom von Λ abhängig und somit ein
- 5 Mass für die Sauerstoffkonzentration im Abgas ist. Darin ist auf der Ordinate der Pumpstrom in I_p eingetragen, auf der Abszisse die Luftzahl des Abgases in Λ .

- Im Magerbereich führt eine steigende Sauerstoffkonzentration zu einer linearen Zunahme des Pumpstroms. Eine ähnliche lineare Charakteristik, allerdings mit einer umgekehrten Stromrichtung, erhält man im fetten Bereich. Daraus resultiert, dass in dem gewünschten Bereich $0,98 < \Lambda < 1,00$ der Pumpstrom eine monoton steigende Funktion in Abhängigkeit von Lambda ist.
- 10

- Der sich einstellende Pumpstrom I_p ist ein Mass für Lambda und somit auch ein Mass für die tatsächliche Sauerstoffkonzentration im Abgas. Bei der erfindungsgemässen
- 15 Regelung wird dementsprechend zweckmässig in einem Bereich der Kurve C_1 geregelt, der zwischen zwei Punkten P1 und P2 in Fig. 4 liegt, deren Abstand einem Regelbereich R entspricht.

- Im folgenden sollen Beispiele die erfindungsgemässen Arbeitsweise und ihre Resultate
- 20 veranschaulichen.

Beispiel 1:

- Ein gewisser Unsicherheitsfaktor bei einer katalytischen Umwandlung ist der effektive Umsatzgrad des Katalysators selbst. Im allgemeinen werden nämlich nicht volle 100% der Verunreinigungen oxydiert. Angenommen, das über die Zuleitung 7 geführte Gasgemisch enthielte 500 ppm (Volumen) an Äthylenglykol und Stickstoff, so müssten rein stöchiometrisch 1250 ppm Sauerstoff zugegeben werden. Der Lambdawert betrüge dann genau 100% (Faktor 1,0). Beträgt aber der Umsatzgrad des Katalysators 8 nur 99%, so wäre die verbleibende Konzentration an bei der Verbrennung nicht beteiligtem
- 25 Sauerstoff nach dem Katalysator immerhin noch 12,5 ppm und dementsprechend an unverbrannter Verunreinigung, nämlich Äthylenglykol, 5 ppm. Deshalb wurde eine erste
- 30 Versuchsreihe durchgeführt (siehe Tabelle 1), um bei dem genannten Gasgemisch die Restkonzentrationen an Sauerstoff zu ermitteln:

Tabelle 1:

Test Nr.	Faktor der stöchiom. O ₂ - Menge	Restsauerstoff bei Katalysator-Umsatz von		
		100%	99%	95%
1.1	1.01	12.5	25.0	75.0
1.2	1.00	0.0	12.5	62.5
1.3	0.99	0.0	0.0	50.0

- 5 In dieser Tabelle wurde der sog. Lambda-Faktor, d.h. der Faktor der stöchiometrischen Sauerstoffmenge, eingesetzt. Es wurde eine Versuchsanlage der in Fig. 1 angegebenen Art benutzt, wobei nur die Lambda-Sonde A2 eingesetzt wurde, um den Restsauerstoffgehalt in ppm festzustellen. Die Lambda-Sonde war ein Bosch-Erzeugnis, Type
- 10 10 LSM 11. Dabei wurde ein Pt-Katalysator nach dem Stande der Technik verwendet, von dem man den Umsatz von 95% kannte. Die Werte für 100% und 99% wurden aufgrund der gefundenen Sauerstoffmengen errechnet.

- 15 Zunächst wurde in Test 1 ein Sauerstoffüberschuss von 101% der stöchiometrischen Menge verwendet, wie es dem US-Patent Nr. 5,547,652 entspricht. Dies ergab erwartungsgemäss einen relativ hohen Restsauerstoffgehalt von 75.0 ppm. Danach wurde im Versuch 2 der stöchiometrische Sauerstoffgehalt von 100% überprüft. Bei diesem Versuch Nr. 2 wurde immerhin noch ein Restsauerstoffgehalt von 62.5 ppm gemessen. Nur bei einem, in der Praxis nicht vorkommenden, Fall einer 100%-igen katalytischen Um-20 setzung des zu oxydierenden Gases Äthylenglykol ergäbe sich ein Restsauerstoffgehalt von 0 ppm.

- 25 Nun aber wurde die Versuchsreihe mit Versuchen im hypo-stöchiometrischen Bereich fortgesetzt. Die Tabelle zeigt lediglich die Werte für den Lambda-Faktor 0.99, bei dem sich noch ein Restsauerstoffgehalt vom 50.0 ppm ergibt. Bei weiteren, hier nicht dargestellten Tests bis zu einem Faktor von 0.90 verschwand aber auch jeglicher Restsauerstoff bzw. war dieser nicht mehr messbar. Dabei war es interessant festzustellen, dass erst bei 95% ein Restsauerstoffgehalt von 0 ppm (95% Katalysator-Umsatz) verblieb. Es wurden dann noch weitere Versuche bei noch niedrigeren Sauerstoffanteilen durch-30 geführt, wobei – unter Berücksichtigung von Toleranzen – offensichtlich 90% der

stöchiometrischen Sauerstoffmenge die untere Grenze bildete, bei der noch irgendwelche Messergebnisse über Null erhalten werden konnten. Zwar zeigt die Tabelle, dass bei einem höheren Katalysator-Umsatz, z.B. von 99%, bereits bei einem Sauerstoffanteil von nur 99% der stöchiometrischen Menge ein Restsauerstoffgehalt von Null erhalten werden konnte, doch ist ein solcher Umsatz nicht unter allen Umständen möglich.

Beispiel 2:

Als nächstes stellte sich die Frage, wie es denn wohl mit den Anteilen von Äthylenglykol und anderen Verunreinigungen am Ausgang des Katalysators 8 aussähe. Zu erwarten war an sich, dass mit abnehmendem Restsauerstoffgehalt der Anteil an unverbrannten Äthylenglykol ansteigen werde. Es wurde daher ein Versuchsaufbau gewählt, bei dem die beiden Lambda-Sonden Λ_1 und Λ_2 installiert wurden. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt den Ablauf der Versuchsserie, wobei nicht nur der Sauerstoff (O_2) in ppm, sondern auch der Gehalt an Äthylenglykol (EG) in $\mu\text{g/l}$, an Acetaldehyd (AA) in $\mu\text{g/l}$ sowohl mit der Lambda-Sonde Λ_1 als auch Λ_2 gemessen wurden und an Kohlenwasserstoffen (HC) nur an Λ_2 . Die Werte für Restmengen an diesen Verunreinigungen sind die Werte in ppm v, d.h. Volumenteilen pro Million, angegeben. Der in der letzten Spalte (rechts) angegebene Wert ist jeweils das elektrische Ausgangssignal der Sonde Λ_2 in Millivolt, das ein Mass für den Lambda-Faktor ist.

20

Tabelle 2

Test Nr.	Λ_1 - Faktor	Werte an Λ_1			Rest-Werte an Λ_2				mV an Λ_2
		[EG] ppm v	[AA] ppm v	[O ₂] ppm v	[EG] ppm v	[AA] ppm v	[O ₂] ppm v	[HC] ² ppm v	
2.1	1.02	-	-	1420	-	-	>1000	1.5	93
2.2	1.01	30.4	7.1	165	<1.6	<1.3	20	1.2	180
2.3	1.01	30.8	6.9	155	<1.6	<1.3	10	0.9	189
2.4	1.01	31.9	6.9	140	<1.6	<1.3	1.1	1.5	835
2.5	1.00	27.4	6.6	105	<1.6	<1.3	1.1	1.2	858
2.6	0.98	26.9	6.3	95	<1.6	<1.3	1.0	1.6	875
2.7	0.97	29.0	6.6	88	<1.6	<1.3	1.0	2.1	880
2.8	0.95	23.9	6.3	76	<1.6	<1.3	1.0	2.3	886

¹ Die Werte von EG und AA lagen unter dem messbaren Minimalwert

² Bei HC wurden die ppm v organischen Kohlenstoffes bestimmt

Die obige Tabelle 2 zeigt, dass bei hypo-stöchiometrischem Betrieb die Restwerte für
5 EG und AA im wesentlichen gleichermaßen verschwindend waren wie bei stöchiometrischem Betrieb (Versuch 2.5) oder einem Überschuss an Sauerstoff (Versuche 2.1 bis
2.4), so dass also die bisherige Vorstellung der Fachwelt als unrichtig erwies. Die Rest-
werte bei Kohlenwasserstoffen lagen zwar etwas, aber nur sehr geringfügig über den
Restwert bei einem Betrieb nach dem Stande der Technik. Man kann also insgesamt
10 sagen, dass die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens den geringen Mehraus-
stoss an HC bei weitem überwiegen. Insbesondere ist auch ersichtlich, dass hier mit
Hilfe der Lambda-Sonden Λ_1 und Λ_2 eine viel genauere Erfassung der interessierenden
Werte erhalten werden kann, was auch eine wesentlich genauere Regelung ermöglicht
15 und diese erst sinnvoll macht. Damit lässt sich aber auch die Gasreinigung wesentlich
effizienter durchführen, als es nach dem Stande der Technik möglich war.

Beispiel 3:

Ferner wurde ein Versuchsaufbau gewählt, bei dem die beiden Lambda-Sonden Λ_1 und
20 Λ_2 in Fig. 1 installiert wurden. Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Ver-
suchsserie vor und nach dem Katalysator 8, wobei der Gehalt an Kohlenwasserstoffen
mit dem von Propangas (C_3H_8) äquivalent ist (FID).

Da bei FID-Analysen auch Kohlenmonoxid (CO) mitgemessen wird, wurden zusätzlich
Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxyd (CO_2) separat vor und nach dem Katalysator
25 gemessen.

Die Messungen des Austrittgases mit dem Gaschromatographen (GC) bestätigen, dass
kein Äthylenglykol (EG) und kein Acetaldehyd (AA) vorhanden sind.

Tabelle 3

Inlet						Outlet						
Trial #	Λ_1 -	Λ_1 μA	[FID] _I ppm v	[CO] _I ppm v	[CO ₂] _I % v	Λ_2 -	Λ_2 μA	[FID] _O ppm v	[CO] _O ppm v	[CO ₂] _O % v	[GC] _O ppm v	[O ₂] _O ppm v
1	0.999	-1	62	72	6.5	0.999	-3	8.6	19	8	0	0...1
2	0.999	-1	63	50	7	0.999	-2	6.8	30	8.5	0	0...1
3	0.999	-1	63	65	4.5	0.999	-3	4.8	13	6	0	0...1
4	1.000	1	57	18	2	0.999	0	0.3	0	6	0	0...1
5	1.001	2	62	-	-	1.000	0	0.2	-	-	0	12...15

- 5 Die obige Tabelle zeigt, dass im hypo-stöchiometrischen Bereich (Versuche 1-3) die Restverunreinigungen an FID nur geringfügig über die bei einem stöchiometrischen Betrieb (Versuch 4) liegen. Ferner ist auch ersichtlich, dass im hyper-stöchiometrischen Betrieb (Versuch 5) die Werte von CO unter dem messbaren Minimalwert lagen.
- 10 Obwohl Sauerstoff in dem hypostöimetrischen Bereich dem Abgas zugefügt wird (Versuche 1, 2, 3), werden die ungewünschten Verunreinigungen vollständig verbrannt oder verbleiben in so geringen Mengen die nicht mehr messbar sind.

Terminologie und Zeichen

5

	Λ , Λ_1 , Λ_2 usw.	Lambda-Sonde
	μ	Prozessor
	V	Ventil in der Leitung 9
	1	Reaktor
10	2, 3	Zellenradschleusen
	4	Abgasleitung
	5	Filter
	6	Wärmetauscher
	7,	Zuleitungen zum Katalysator
15	8, 8'	Katalysatoreinheit (8 Katalysator, 8' Katalysatorkörper)
	9	Luft Einspeisung
	10	elektrischer Erhitzer
	11	Sammelleitung
	12, 13, 18, 21	elektrische Leitungen
20	14, 15	Metallschichten
	16	Trägerschicht
	17	Feststoff-Elektrolyten
	19	Signalformerstufe am Eingang des Prozessors
	20	Sollwertgeber
25	22	Regler
	23	Erhitzer
	24	Ausgangsleitung

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verfahren zur Reinigung eines einen Reaktor (1) für die Festphasen-Kondensation, vorzugsweise für aromatische Polyester, wie Polyesterharze und Polyamiden, wie aromatische PA, verlassenden Gasstroms mit von organischen Verbindungen gebildeten Verunreinigungen, bei dem ein Sauerstoff mindestens enthaltendes Gas dem verunreinigten Gasstrom zugeführt wird und der gemeinsame Gasstrom bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 280°C bis 380°C, über einen Katalysator (8) geführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass

- 15 a) die verwendete Sauerstoffmenge in Bezug auf die organischen Verunreinigungen hypo-stöchiometrisch ist, und/oder
- b) dass das Verhältnis von Sauerstoff zu den Verunreinigungen mittels mindestens einer Lambda-Sonde (Λ) überwacht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verunreinigte Gas ein Inertgas ist, das vorzugsweise nach der Reinigung mindestens zum Teil in den Reaktor (1) rückgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hypo-stöchiometrische Sauerstoffmenge 98% bis < 100%, vorzugsweise wenigstens 99%, der stöchiometrischen beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Überwachung mittels wenigstens einer Lambda-Sonde (Λ_1) vor dem Katalysator (8) erfolgt und/oder dass die Überwachung mittels wenigstens einer Lambda-Sonde am Katalysator (8) erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Überwachung mittels wenigstens je einer Lambda-Sonde (Λ_1) vor und nach dem Katalysator (8) erfolgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Überwachung einen IST-Wert erbringt, der mit einem SOLL-Wert verglichen und die daraus festgestellte Abweichung zur Regelung der Zufuhr von Sauerstoff verwendet wird.
- 10 7. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Reaktor (1) für die Festphasen-Kondensation, einer ersten Zuleitung (7) für das verunreinigte, aus dem Reaktor (1) abströmende Gas zu einer Katalysatoreinheit (8, 8'), an welche erste Zuleitung (7), eine Luft Einspeisung (9) für ein Sauerstoff mindestens enthaltendes Gas zur gemeinsamen Zuleitung über eine Sammelleitung (11) und an die Katalysatoreinheit (8, 8') mindestens eine Ausgangsleitung (24) angeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass an mindestens einer der mit der Katalysatoreinheit verbundenen Leitungswege (11, 24) eine Lambda-Sonde (Λ) angeschlossen ist.
- 15 20 8. Anordnung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Lambda-Sonde (Λ_1) an mindestens einer der zur Katalysatoreinheit (8, 8') führenden Leitungen (11), insbesondere nach der Einmündung der Luft Einspeisung (9) in die erste Zuleitung (7), angeschlossen ist.
- 25 9. Anordnung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorkörper (8') Rhodium, vorzugsweise eine Rhodium-Legierung enthält.
- 30 10. Anordnung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens je eine Lambda-Sonde Λ_1 bzw. Λ_2 vor bzw. nach dem Katalysator (8) vorgesehen ist.
11. Verwendung einer Lambda-Sonde in der Anordnung nach einem der Ansprüche 7 bis 10.

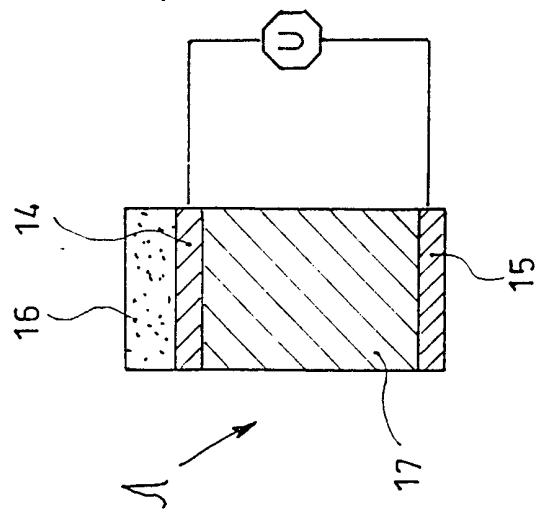
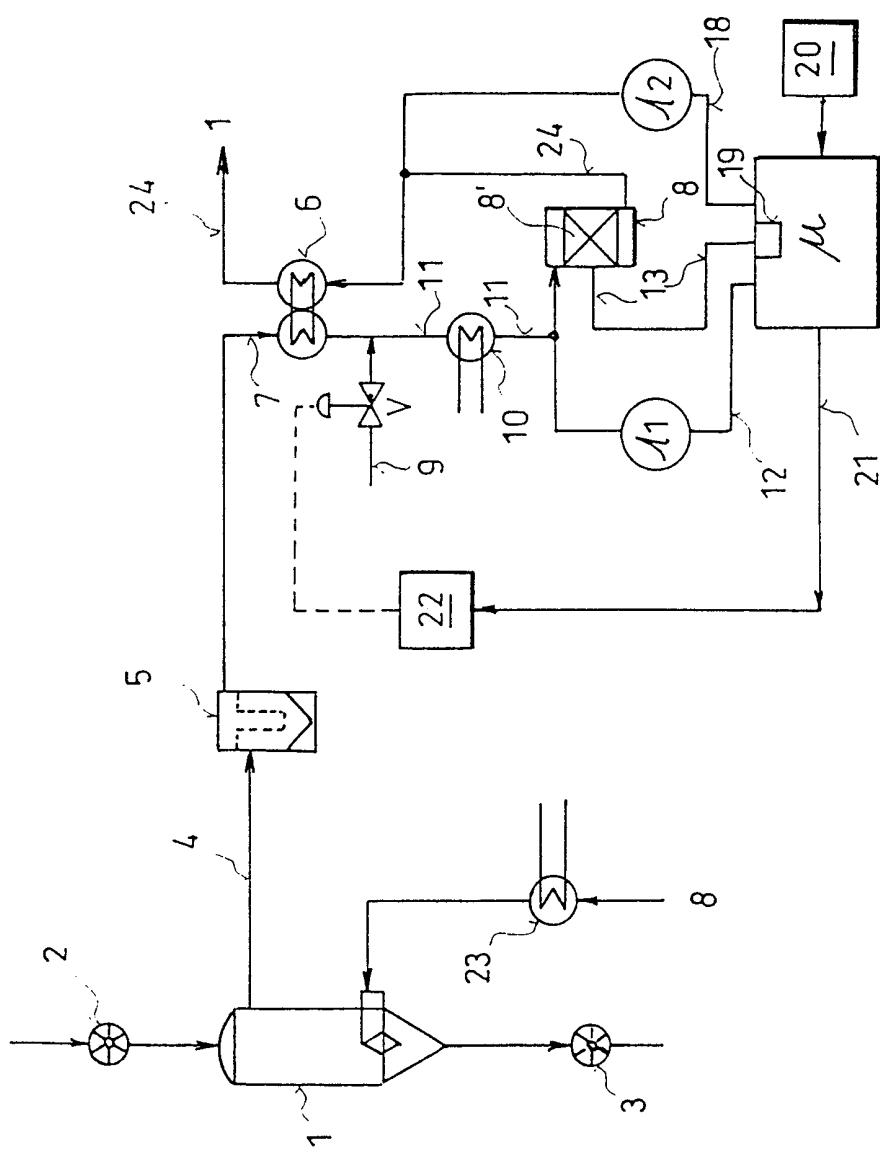


Fig. 2



1
Fig.

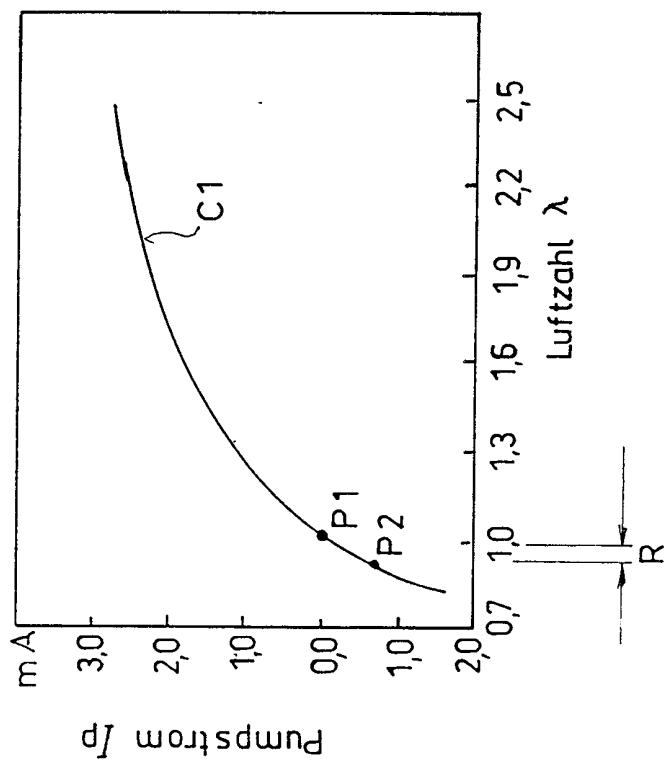


Fig. 4

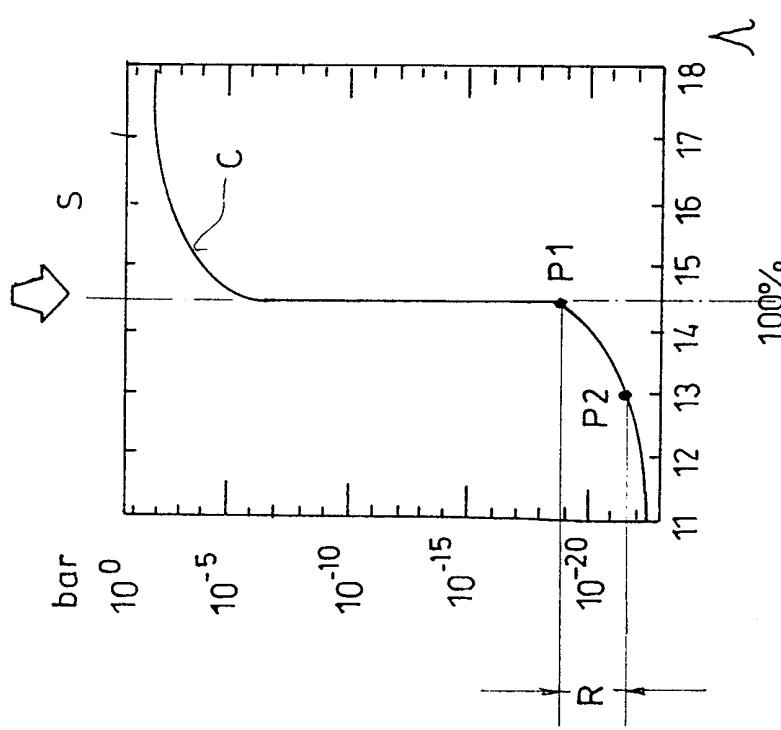


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P.. /CH 99/00332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/86

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 B01D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 950 476 A (E.C.SU ET AL.) 21 August 1990 (1990-08-21) the whole document ---	1,9
X	EP 0 699 471 A (ZIMMER AG) 6 March 1996 (1996-03-06) page 3, line 24 - line 25; claim 1 ---	1-3,6
A,P	US 5 893 039 A (W.C.PFEFFERLE) 6 April 1999 (1999-04-06) column 4, line 26 - line 34; claim 1 ---	1,3,6,7
A	DE 195 06 012 A (SIEMENS AG) 22 August 1996 (1996-08-22) claim 1 -----	1,4,7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o 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
17 November 1999	26/11/1999
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 Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

F . /CH 99/00332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4950476 A	21-08-1990	CA 1305847 A		04-08-1992
		DE 3779869 A		23-07-1992
		EP 0267711 A		18-05-1988
		JP 1612176 C		30-07-1991
		JP 2038248 B		29-08-1990
		JP 63141631 A		14-06-1988
EP 699471 A	06-03-1996	DE 4430938 A		07-03-1996
		DE 59503144 D		17-09-1998
		ES 2121612 T		01-12-1998
		US 5738835 A		14-04-1998
US 5893039 A	06-04-1999	WO 9846866 A		22-10-1998
DE 19506012 A	22-08-1996	FR 2730762 A		23-08-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 99/00332

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D53/86

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfertstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 950 476 A (E.C.SU ET AL.) 21. August 1990 (1990-08-21) das ganze Dokument ----	1,9
X	EP 0 699 471 A (ZIMMER AG) 6. März 1996 (1996-03-06) Seite 3, Zeile 24 - Zeile 25; Anspruch 1 ----	1-3,6
A,P	US 5 893 039 A (W.C.PFEFFERLE) 6. April 1999 (1999-04-06) Spalte 4, Zeile 26 - Zeile 34; Anspruch 1 ----	1,3,6,7
A	DE 195 06 012 A (SIEMENS AG) 22. August 1996 (1996-08-22) Anspruch 1 -----	1,4,7

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 erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher 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

17. November 1999

26/11/1999

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

Bertram, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 99/00332

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4950476 A	21-08-1990	CA	1305847 A	04-08-1992
		DE	3779869 A	23-07-1992
		EP	0267711 A	18-05-1988
		JP	1612176 C	30-07-1991
		JP	2038248 B	29-08-1990
		JP	63141631 A	14-06-1988
EP 699471 A	06-03-1996	DE	4430938 A	07-03-1996
		DE	59503144 D	17-09-1998
		ES	2121612 T	01-12-1998
		US	5738835 A	14-04-1998
US 5893039 A	06-04-1999	WO	9846866 A	22-10-1998
DE 19506012 A	22-08-1996	FR	2730762 A	23-08-1996