

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, MC, NL, PT,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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.

(57) Zusammenfassung: Beim Stand der Technik erfolgen Wassershift-Reaktion und CO₂-Abtrennung unabhängig voneinander. Gemäß der Erfindung erfolgen die Wassershift-Reaktion und die CO₂-Abtrennung mittels einer Trennmembran in einem einzigen Reaktor bei Temperaturen über 300 °C. Bei der zugehörigen Vorrichtung sind Mittel für eine Wassershift-Reaktion und eine geeignete Trennmembran (10) in einem Reaktor vorhanden.

Beschreibung

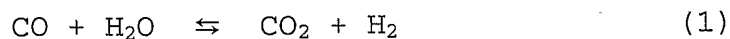
Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von CO₂ aus H₂-haltigen Gasgemischen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus H₂-haltigen Gasgemischen, die durch Reformierung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen und Wassershift-Reaktion erzeugt werden. Daneben bezieht sich die Erfindung auch auf eine zugehörige Vorrichtung zur Durchführung des angegebenen Verfahrens.

Bei der Reformierung oder Vergasung von fossilen Ausgangsstoffen (Erdgas, Kohle, Raffinerieabfälle) oder Biomasse entsteht ein Gasgemisch „Synthesegas“, das aus H₂, CO, CO₂ (und evtl. N₂) besteht. Für eine Vielzahl von Anwendungen besteht jedoch die Notwendigkeit, die C-haltigen Komponenten aus dem Gemisch abzutrennen. Dazu kann durch eine nachfolgende Wassershift-Reaktion CO zu CO₂ umgesetzt werden. Aus dem resultierenden Gasgemisch, das noch große Mengen CO₂ enthält, muss anschließend das CO₂ abgetrennt werden.

Ein geeignetes Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus H₂-haltigen Gasgemischen, die durch Reformierung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen und Wassershift-Reaktion erzeugt werden, kann zur Vermeidung von CO₂-Emissionen aus Kraftwerken, zur Erzeugung von reinem H₂ für andere Anwendungen (chem. Synthesen, H₂-Wirtschaft, Brennstoffzellen, etc.) und zur Erzeugung von H₂/N₂-Gemischen für die Ammoniakherstellung eingesetzt werden.

Bei der Reformierung eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes gilt bezüglich der Wassershift-Reaktion:



Stand der Technik ist es, nach der Reformierung das ca. 800°C heiße Synthesegas auf ca. 300°C abzukühlen und dann die Shift-Reaktion durchzuführen. Die Temperaturerniedrigung ist notwendig, um das Gleichgewicht der Reaktion (1) so weit zu Gunsten der Produkte zu verschieben, dass der CO-Gehalt auf unter 1 % verringert wird.

In Figur 1 ist dazu die Gleichgewichtskonzentration der Wassershiftreaktion als Funktion der Temperatur bei einem Wasserüberschuss von 100 % (Eduktverhältnis $\text{CO:H}_2\text{:H}_2\text{O}=1:1:2$) dargestellt.

In einem weiteren Schritt kann dann das CO_2 aus dem Gasgemisch abgetrennt werden. Dazu ist eine Reihe von Verfahren in der einschlägigen Literatur zu finden:

- a) pressure swing adsorption (PSA) (EP 217505 B1)
- b) temperature swing adsorption (TSA)
- c) Nasswäscheverfahren, bei denen das CO_2 durch basische Komponenten (z.B. Monoethanol-Amin MEA) gebunden wird (WO 1999041188 A1)
- d) Bildung von CO_2 -Hydraten (WO 2001074472 A1, US 6235092)
- e) Membrantrennverfahren unter Verwendung von Polymermembranen (Celluloseacetat, Ethylenoxid-Copolymer) (WO 1993013941 A1, WO 2002022245 A1)
- f) Membrantrennverfahren unter Verwendung von carbonationenleitenden Membranen
 - auf die Elektroden aufgebracht sind, die über einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden sind und mit deren Hilfe Sauerstoff reduziert bzw. Oxidionen oxidiert werden, um den Stofftransport durch Coulombkräfte zu bewirken.
 - die gemischt leitfähig sind, so dass die bei der Redox-Reaktion umgesetzten Elektronen nicht durch einen äußeren Stromkreis, sondern durch elektronisch leitfähige Bereiche der Membran fließen. (WO 2001074472 A1)
- g) Membrantrennverfahren unter Verwendung von carbonationenleitenden Membranen ohne Redoxsystem, bei denen durch

Wahl der thermodynamischen Bedingungen ein Gradient der Carbonatkonzentration für den Stofftransport durch Diffusion aufgebaut wird (JP 10085552, JP 10085553).

Eine nachteilige Bedingung für die Durchführung der Verfahren a)-e) ist jedoch, dass das Gasgemisch nach der Shift-Reaktion noch weiter abgekühlt werden muss. Die hierfür notwendigen Temperaturen liegen in der Regel unter 200°C, zum Teil sogar unter 0°C. Beim Verfahren c) wird zusätzlich die basische Komponente verbraucht, wodurch sich die Notwendigkeit der Regeneration oder des Ersatzes ergibt. Beides führt zu erhöhtem verfahrenstechnischem Aufwand sowie Energie- und Materialverbrauch.

Das Verfahren f) wird bei Temperaturen im Bereich 400-600°C angewendet. Allerdings kann dabei CO₂ nicht in reiner Form abgetrennt werden, da für die Elektrodenreaktionen oxidierbare bzw. reduzierbare Spezies gebraucht werden, z.B.:



Das heißt, in obigem Beispiel fällt das abgetrennte CO₂ im Gemisch mit Sauerstoff an. Dies ist bei den Anwendungen nachteilig, bei denen das CO₂ weiterverarbeitet oder genutzt werden soll. Beispielsweise soll im CO₂-freien Kraftwerk das abgetrennte CO₂ komprimiert und eingelagert werden. Deshalb wirkt sich hier der zusätzliche O₂-Gehalt von 33,3 Vol.-% negativ aus, da für die Kompression des O₂-Anteils zusätzliche Kompressionsenergie notwendig ist, die den Wirkungsgrad des Gesamtzyklus verschlechtert.

Bei der CO₂-Abtrennung gemäß Verfahren f) ist es Stand der Technik, die Shift-Reaktion und die Gastrennung unabhängig voneinander in zwei räumlich getrennten Reaktoren durchzuführen. Dabei muss das Gasgemisch von der niederen Temperatur, die für die Shift-Reaktion nötig ist, wieder aufgeheizt wer-

den, da die Carbonationen-leitende Membran erst bei deutlich höheren Temperaturen funktioniert. Dies führt wie schon bei der Abkühlung des Reformats zu erneuten Energieverlusten.

Davon ausgehend ist es Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Eliminierung von CO_2 aus H_2 -haltigen Gasgemischen anzugeben und eine zugehörige Vorrichtung zu schaffen.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art durch die Maßnahmen des Patentanspruches 1 gelöst. Eine zugehörige Vorrichtung ist durch die Merkmale des Vorrichtungsanspruches 8 gekennzeichnet. Weiterbildungen des Verfahrens und der zugehörigen Vorrichtung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von CO_2 aus H_2 -haltigen Gasgemischen, die durch Reformierung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen und Wassershift-Reaktion erzeugt werden, wobei die CO_2 -Abtrennung mit einer Trennmembran erfolgt, die bei Temperaturen über 300°C , bevorzugt zwischen 500°C und 700°C , arbeitet, und wobei die Wassershift-Reaktion und die CO_2 -Trennmembran in einem Reaktor kombiniert werden.

Die Kombination der Shift-Reaktion mit der Trennmembran in einem Reaktor erlaubt es, das CO_2 aus dem Wassershiftgleichgewicht gemäß Gl.(1) kontinuierlich durch die Trennmembran zu entfernen und damit die Gleichgewichtslage so weit auf die Seite des CO_2/H_2 zu verschieben, dass eine ausreichend hohe Umsetzung des CO auch bei höheren Temperaturen als bei der konventionellen Durchführung der Shift-Reaktion gewährleistet ist. In der konventionellen Ausführung der Shift-Reaktion ohne integrierte CO_2 -Abtrennung kann die Gleichgewichtsverschiebung nur durch Senkung der Temperatur auf unter 300°C erreicht werden. Folglich ergibt sich als Vorteil des Verfahrens, dass für die Temperatur des Shift-Reaktors ein höherer Wert gewählt werden kann, vorzugsweise auf $500\text{-}700^\circ\text{C}$, und da-

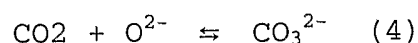
durch die energetisch ungünstige Abkühlung des Reformats weitestgehend vermieden werden kann.

Beispielsweise liegt nach der konventionellen Shift-Reaktion bei 600°C der CO-Gehalt immer noch bei ca. 8% (Abb. 1). Mit dem vorliegenden Verfahren kann durch die kontinuierliche CO₂-Entfernung aus dem Gleichgewicht die CO-Konzentration deutlich unter diesen Wert gesenkt werden und so der gewünschte niedrige CO-Anteil sogar bei der hohen Temperatur erreicht werden. Voraussetzung für die Durchführung des Verfahrens ist, dass die integrierte CO₂-Trennmembran bei den angestrebten Temperaturen stabil und funktionsfähig ist.

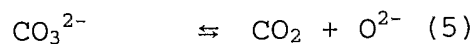
Beim erfindungsgemäßen Verfahren entfällt nach der Shift-Reaktion auch die weitere Abkühlung des Gases für die unter Punkt 2 aufgeführten Niedertemperaturtrennverfahren mit Arbeitstemperaturen unter ca. 200°C oder das erneute Aufheizen des Gasgemisches für ein räumlich getrenntes (nicht integriertes) Hochtemperaturtrennverfahren.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Trennmembran um eine Carbonationen-leitende Membran, bei der an den Grenzflächen zu den beiden Gasräumen keine Redox-Reaktionen ablaufen, z.B. eine Li₂CO₃/K₂CO₃/Na₂CO₃-Schmelze in einer Li₂ZrO₃- oder LiAlO₂-Matrix. Dadurch ist weder eine gemischte Leitfähigkeit in der Membran noch das Aufbringen von Elektroden notwendig. Der Transport von CO₂ erfolgt in Form von Carbonationen. Der dazu notwendige Gradient der Carbonationenkonzentration in der Membran kann durch einen Temperaturgradienten oder einen CO₂-Partialdruckgradienten zwischen den beiden Gas-Membrangrenzflächen erzeugt werden. An den beiden Grenzflächen laufen folgende (Gleichgewichts-) Reaktionen ab:

- zu reinigendes Gemisch (CO₂-reich):



- abgetrenntes Gemisch (CO₂-arm):



Da im zu reinigenden Gemisch ein hoher CO_2 -Partialdruck vorliegt, wird an dieser Gas-Membrangrenzfläche das Gleichgewicht gemäß Gl.(4) auf die Seite des Carbonats verschoben, so dass in den oberflächennahen Bereichen der Membran eine hohe Carbonatkonzentration vorliegt. Wird dagegen an der gegenüberliegenden Grenzfläche der CO_2 -Partialdruck durch geeignete Maßnahmen niedrig gehalten, dann liegt hier das Gleichgewicht gemäß Gl.(5) auf der Seite des CO_2 , das heißt das Carbonat wird zersetzt. Somit liegt in den oberflächennahen Bereichen der Membran eine niedrige Carbonatkonzentration vor und es resultiert insgesamt ein Gradient der Carbonatkonzentration zwischen den Membranoberflächen, der als Bruttoreaktion zu einem Transport von CO_2 führt. Mit der Bildung bzw. dem Verbrauch von Carbonationen geht gemäß den Gleichungen (4) und (5) ein Verbrauch bzw. eine Bildung von Oxidionen einher. Deshalb bildet sich zwischen den Membranoberflächen gleichzeitig ein Gradient der Oxidionenkonzentration aus. Allerdings verläuft dieser umgekehrt zum Gradienten der Carbonatkonzentration und sorgt für einen Rücktransport der Oxidionen entgegengesetzt zum Carbonationenfluss.

Die oben beschriebene Verschiebung der beiden Gleichgewichte kann zusätzlich durch einen Temperaturgradienten unterstützt werden. Hohe Temperaturen fördern die Zersetzung von Carbonat, niedere Temperaturen dessen Bildung. Folglich kann der CO_2 -Transport durch die Membran begünstigt werden, wenn die Temperatur auf der Seite des abgetrennten CO_2 höher liegt als auf der Seite des zu reinigenden Gases.

Um den CO_2 -Partialdruck auf der Seite des abgetrennten CO_2 möglichst niedrig zu halten, wird vorgeschlagen den Gasraum zu spülen und so das CO_2 zu entfernen.

Mit der Erfindung wird die Herstellung kohlenstofffreier, aber wasserstoffreicher Gasgemische verfahrensmäßig wesentlich vereinfacht und energetisch effizienter gemacht. Dies

wird vorteilhafterweise dadurch erreicht, dass Abkühl- und Aufheizprozesse eingespart werden.

Weitere Einzelheiten und Ausführungsbeispiele der Erfindung ergeben sich im Einzelnen aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen

Figur 1 eine graphische Darstellung von Gleichgewichtskonzentrationen bei der Wassershiftreaktion,
Figur 2 ein Flussdiagramm für ein CO₂-freies Kraftwerk,
Figur 3 einen ersten Reaktor mit einer Trenn-Membran,
Figur 4 einen zweiten Reaktor mit auf der Membran aufgebrachtem Katalysator sowie die
Figuren 5 und 6 Reaktoren mit auf der Reaktorwand aufgebrachtem Katalysator bzw. mit in den Reaktorraum eingefülltem, durchströmbarem Katalysatormaterial.

Auf die Figur 1 wurde bereits einleitend eingegangen. Auf der Abszisse ist die Temperatur T in °C zwischen 100 und 1100°C aufgetragen und auf der Ordinate die Gleichgewichtskonzentration c in Mol-%. Die Graphen 11 bis 14 bedeuten die Gleichgewichtskonzentrationen von jeweils gasförmigem H₂, H₂O, CO₂ und CO. Die Gleichgewichtskonzentrationen von H₂ und CO₂ sinken mit steigenden Temperaturen, während die Gleichgewichtskonzentrationen von H₂O und CO ansteigen.

In Figur 2 ist das Flussdiagramm für ein CO₂-freies Kraftwerk dargestellt. Es bedeuten 100 eine Einheit zur Reformierung, 101 ein Wärmetauscher, 102 eine Einheit zur Wassershift-Reaktion mit integrierter CO₂-Abtrennung und 110 eine Einheit zur Verbrennung. 111 gibt einen weiteren Wärmetauscher und die Einheiten 121 bis 123 einen Kompressor bzw. Turbinen des Kraftwerkes wieder.

Bei der Anwendung in einem „CO₂-freien Kraftwerk“ gemäß Figur 2 kann als Spülgas Wasserdampf verwendet werden, dessen Tem-

peratur über der des zu reinigenden Gases (ΔT bevorzugt ca. 100–300°C) liegen soll und der mit der Abwärme des Abgases der Gasturbine gewonnen wird. Das resultierende CO_2 /Wasserdampfgemisch kann über eine Dampfturbine geleitet werden. Dabei kann einerseits zusätzliche elektrische Energie gewonnen werden und andererseits durch die dabei auftretende Kondensation des Wasserdampfes eine einfache Abtrennung des gasförmigen CO_2 erreicht werden.

In der Figur 3 ist der Aufbau eines Reaktors gezeigt, der keinen Shift-Katalystor benötigt. Im Einzelnen bedeutet 10 die Membran und 20 bzw. 30 beidseitig daran anschließende Gasräume. Zwischen Membran 10 und den Gasräumen 20 bzw. 30 sind Grenzflächen 21 bzw. 31 vorhanden, an denen die Reaktionen entsprechend den Gleichungen (4) und (5) stattfinden.

Aus den Figuren 3 bis 6 ist ersichtlich, dass dem Reaktor jeweils auf der einen Seite ein wasserstoffreiches Gas zugeführt wird, das Anteile von CO , H_2O und ggf. auch N_2 enthält. Weggeführt wird weitestgehend reiner Wasserstoff und ggf. Stickstoff zum Betrieb der Gasturbine aus Figur 2. Auf der anderen Seite der Membran 10 wird Wasserdampf als Spülgas zugeführt, wobei das Spülgas das CO_2 mit sich nimmt.

Im Shift-Reaktionsraum des Reaktors 102 erfolgt die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasser unter Bildung von CO_2 und Wasserstoff. Dabei ist beim Reaktor gemäß Figur 3 kein Shift-Katalysator notwendig, während bei den Reaktoren gemäß den Figuren 4 bis 6 ein Katalysator vorhanden ist.

Auf Grund der höheren Temperaturen kann die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung je nach Reaktionsbedingungen bereits so hoch sein, dass für die Reaktion im Gegensatz zur konventionellen Durchführung kein Katalysator notwendig ist.

In Fällen, in denen die Verwendung eines Katalysators nötig ist, ist es vorteilhaft gemäß Figur 4 den Shift-Katalysator

in Form einer porösen Schicht 22 direkt auf die CO₂-Trennmembran 10 aufzubringen, um das CO₂ in unmittelbarer Nähe der Membran 10 zu bilden und dadurch dessen schnelle Abtrennung aus dem Reaktionsraum 20 zu begünstigen.

Alternativ kann gemäß Figur 5 der Katalysator als Schicht 32 auch auf die Wände des Reaktorraumes 20 aufgebracht werden, wenn durch geeignete Strömungsführung dafür gesorgt wird, dass das CO₂ schnell zur Trennmembran 10 transportiert wird.

In einer weiteren Ausführungsform gemäß Figur 6 kann der Katalysator als poröse Füllung 40 in den Reaktorraum 20 eingebracht werden, die vom Reformat durchströmt wird. Beispielsweise ist die Reaktorraumfüllung als Granulatschüttung, als offenporiger Schaum oder als Wabenkörper realisiert.

Als Katalysatoren kommen im vorliegenden Zusammenhang Materialien in Frage, die beispielsweise Eisen (Fe), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Vanadium (V), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) oder Zink (Zn) enthalten. Diese Komponenten können elementar oder in oxidiert Form vorliegen.

Die anhand der Beispiele beschriebenen Ausführungen sind nicht auf planare Geometrien beschränkt. In vorteilhafter Weise können z.B. auch zylindrische Geometrien eingesetzt werden, indem der Reaktor in Anlehnung an einen im Gegenstrom betriebenen Röhren-Wärmetauscher aufgebaut wird, wobei die Shift-Reaktion im Inneren der Röhren abläuft und die Außenseite der Röhren vom heißen Spülgas umströmt wird. Gemeinsam ist aber allen Fällen, dass die Wassershift-Reaktion räumlich und zeitlich zusammen mit der CO₂-Abtrennung abläuft.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus H₂-haltigen Gasgemischen, die durch Reformierung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen und eine Wassershift-Reaktion erzeugt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Wassershift-Reaktion und die CO₂-Abtrennung in einem einzigen Reaktor parallel zueinander durchgeführt werden, wobei die CO₂-Abtrennung durch eine Trennmembran zwischen dem Reaktionsraum der Wassershift-Reaktion und einem äußeren Gasraum für den Abtransport des CO₂ erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wassershift-Reaktion bei Temperaturen über 300°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wassershift-Reaktion bei Temperaturen im Bereich zwischen 500°C und 700°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der CO₂-Transport durch die Trennmembran durch einen Diffusionsprozess getrieben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Diffusionsprozess durch eine CO₂-Partialdruckdifferenz zwischen dem Reaktionsraum der Wassershift-Reaktion und dem äußeren Gasraum verursacht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Diffusionsprozess durch eine Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktionsraum der Wassershift-Reaktion und dem äußeren Gasraum verursacht wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für den Transportprozess des CO₂ in der Trennmembran Carbonationen-Leitfähigkeit genutzt wird.

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 7, gekennzeichnet durch einen Reaktor (102) mit Mitteln für die Wassershift-Reaktion und mit einer geeigneten Trennmembran (10) für die CO₂-Abtrennung.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennmembran eine carbonationenleitende Membran (10) ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonationen-leitende Membran (10) aus einer Schmelze besteht, die mindestens eine der Verbindungen Li₂CO₃, K₂CO₃ oder Na₂CO₃ enthält, und in eine Matrix eingebunden ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel für die Wassershift-Reaktion einen Katalysator beinhalten.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens eines der Elemente Eisen (Fe), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Vanadium (V), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) oder Zink (Zn) enthält.

13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatormaterial als dünne Schicht (22, 32) auf der Membran (10) oder einer Wand des Reaktorraumes (20) aufgebracht ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatormaterial als gasdurchströmbare Füllung (40) in den Reaktorraum (20) eingebracht ist.

FIG 1

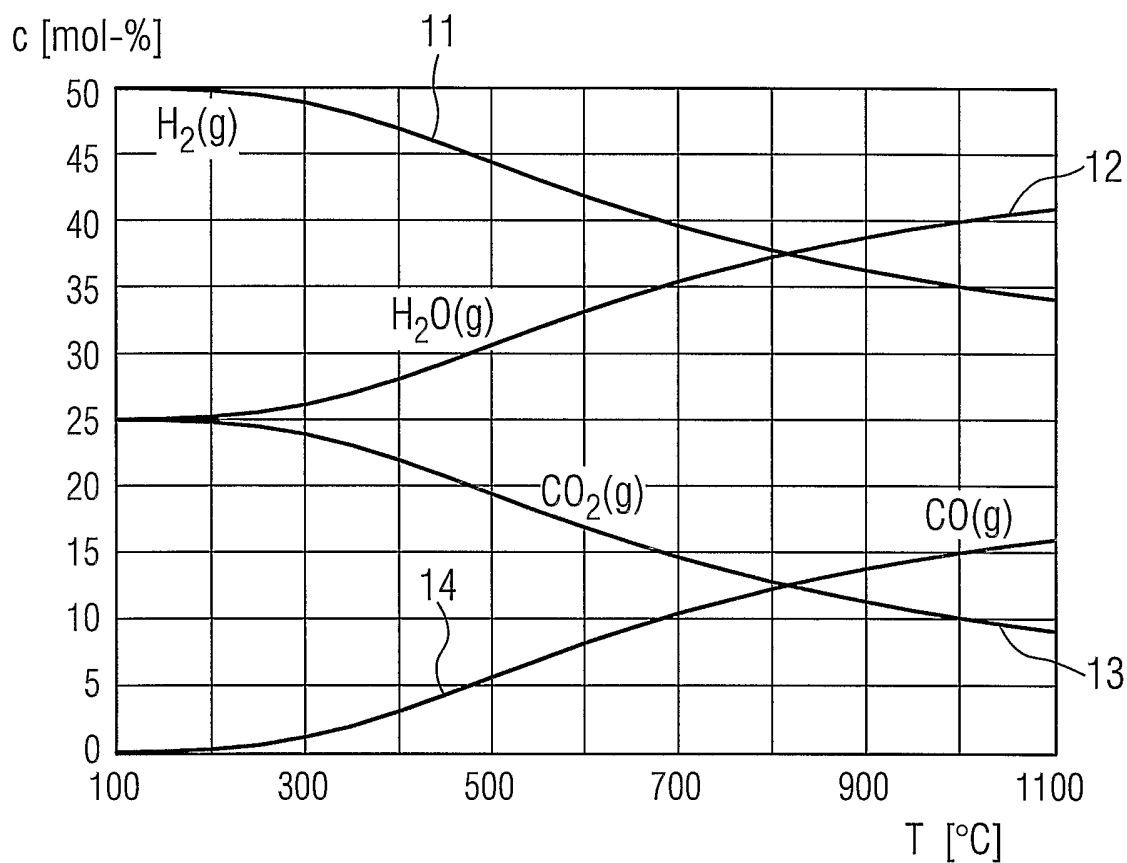


FIG 3

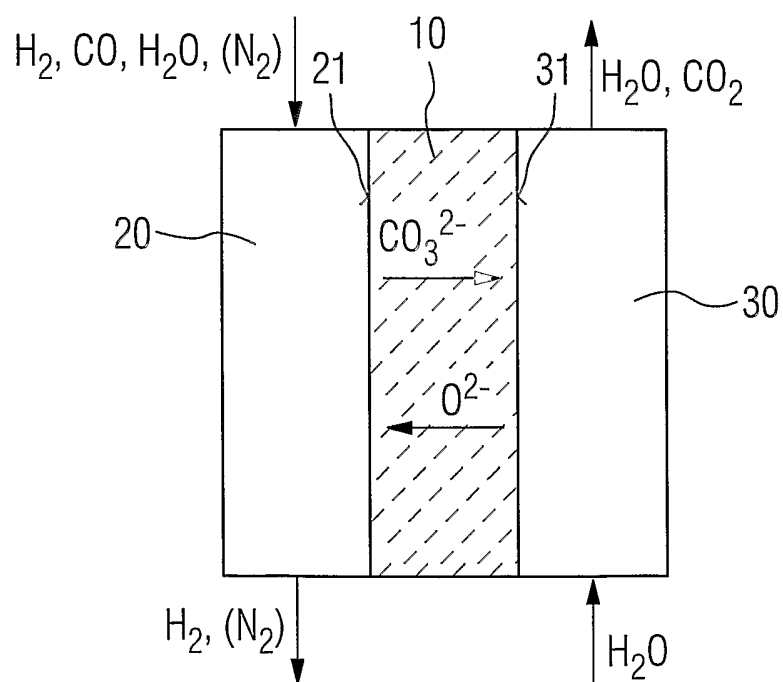


FIG 2

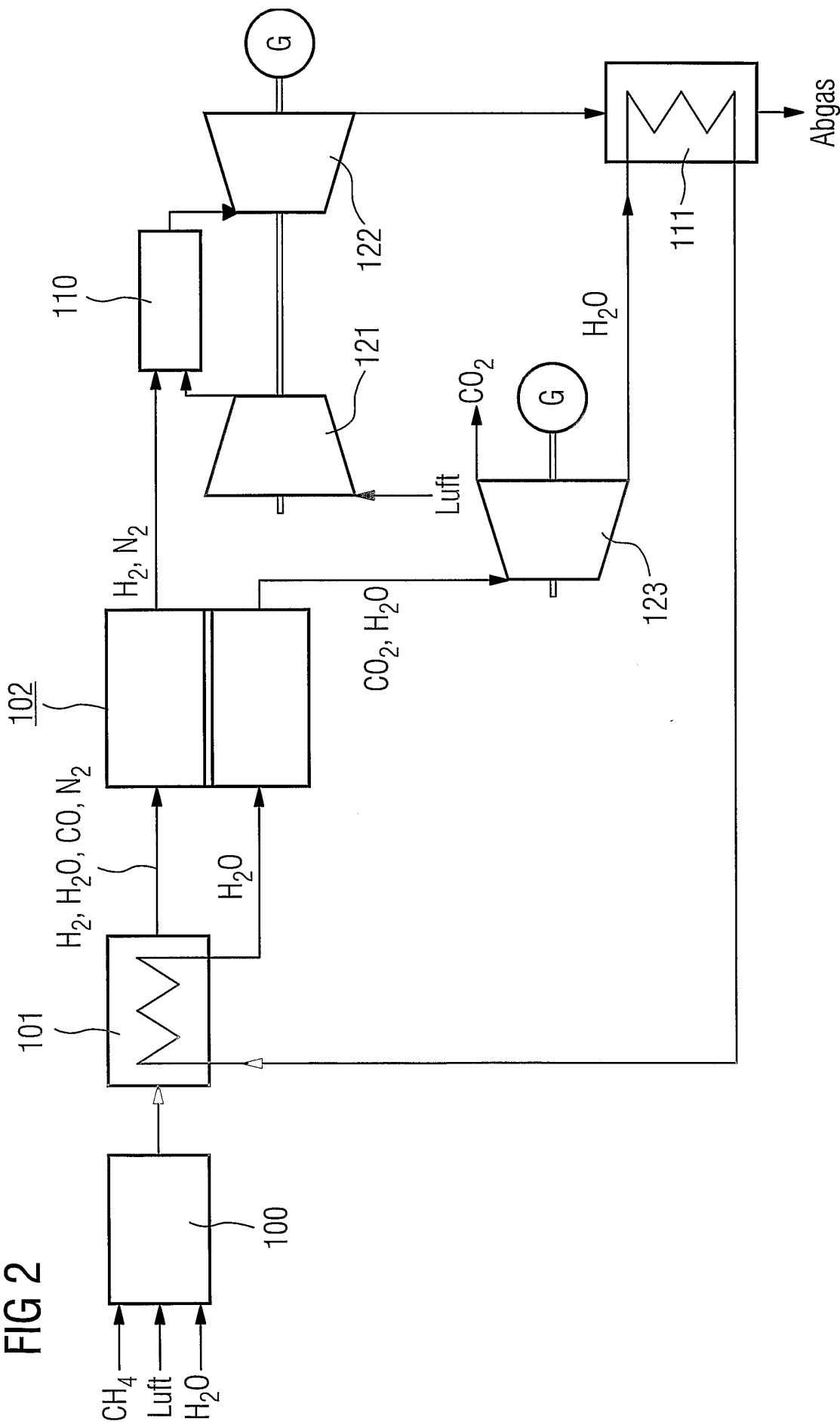


FIG 4

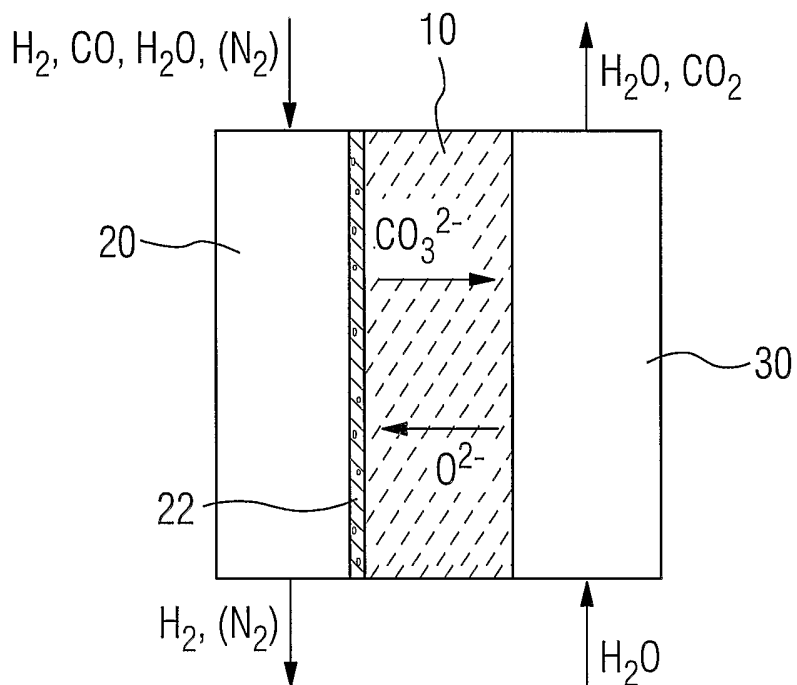


FIG 5

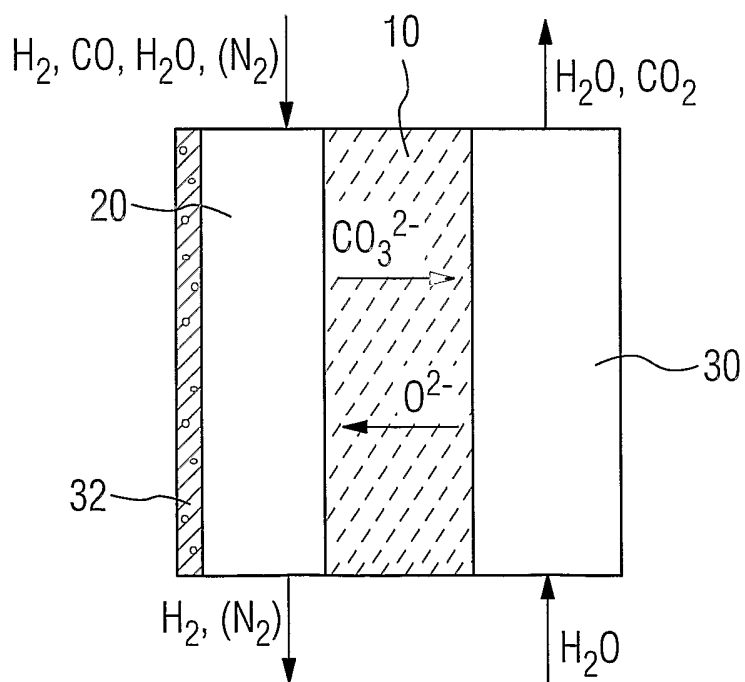
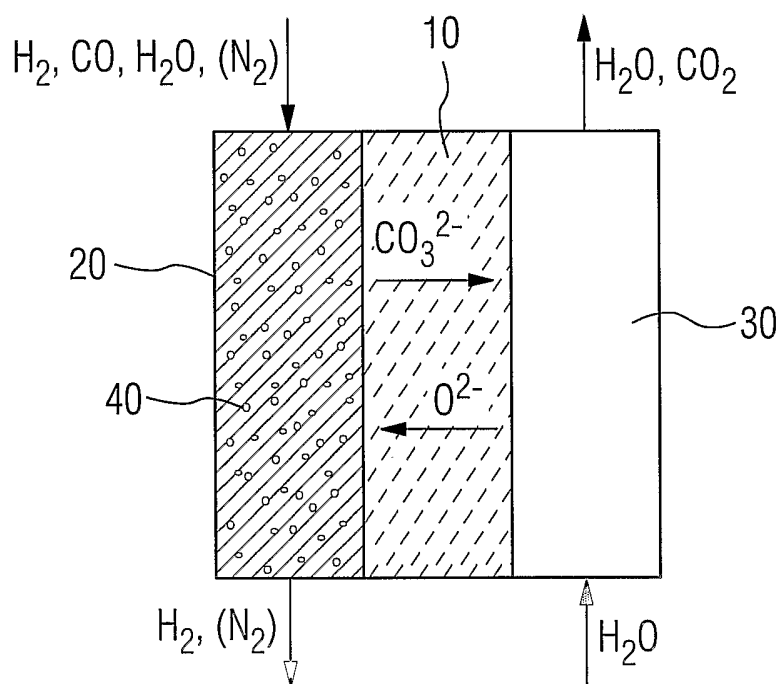


FIG 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B3/48 C01B3/50 B01D53/22

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 C01B 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)

EPO-Internal, PAJ, 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	WO 99/06138 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 February 1999 (1999-02-11)	1-5,8, 11-14
Y	page 2 page 7, last paragraph -page 8; claims 1,5,21-28; figure 1	6,7,9,10
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31 July 1998 (1998-07-31) & JP 10 085552 A (TOSHIBA CORP), 7 April 1998 (1998-04-07) cited in the application abstract --- -/--	6,7,9,10



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

10 May 2004

Date of mailing of the international search report

18/05/2004

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

Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001077

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 418 864 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND ;MIYAUCHI TOSHIO (JP)) 27 March 1991 (1991-03-27) claim 1; figure 1 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/001077

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9906138	A	11-02-1999	CA 2294531 A1	11-02-1999
			EP 1024881 A1	09-08-2000
			JP 2001511430 T	14-08-2001
			WO 9906138 A1	11-02-1999
			US 6579331 B1	17-06-2003
JP 10085552	A	07-04-1998	NONE	
EP 0418864	A	27-03-1991	JP 3226971 A	07-10-1991
			JP 2932613 B2	09-08-1999
			JP 4035722 A	06-02-1992
			JP 2034507 C	19-03-1996
			JP 3106418 A	07-05-1991
			JP 7059292 B	28-06-1995
			CA 2025654 A1	20-03-1991
			CN 1050338 A ,B	03-04-1991
			DE 69008090 D1	19-05-1994
			DE 69008090 T2	01-12-1994
			EP 0418864 A2	27-03-1991
			US 5232793 A	03-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001077

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/48 C01B3/50 B01D53/22

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01D

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/06138 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11. Februar 1999 (1999-02-11)	1-5, 8, 11-14
Y	Seite 2 Seite 7, letzter Absatz -Seite 8; Ansprüche 1,5,21-28; Abbildung 1	6,7,9,10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) & JP 10 085552 A (TOSHIBA CORP), 7. April 1998 (1998-04-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	6,7,9,10
	----- -/-	

☒ 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

10. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2004

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

Cubas Alcaraz, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 418 864 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND ;MIYAUCHI TOSHIO (JP)) 27. März 1991 (1991-03-27) Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9906138	A	11-02-1999	CA 2294531 A1 11-02-1999
		EP 1024881 A1 09-08-2000	
		JP 2001511430 T 14-08-2001	
		WO 9906138 A1 11-02-1999	
		US 6579331 B1 17-06-2003	
JP 10085552	A	07-04-1998	KEINE
EP 0418864	A	27-03-1991	JP 3226971 A 07-10-1991
		JP 2932613 B2 09-08-1999	
		JP 4035722 A 06-02-1992	
		JP 2034507 C 19-03-1996	
		JP 3106418 A 07-05-1991	
		JP 7059292 B 28-06-1995	
		CA 2025654 A1 20-03-1991	
		CN 1050338 A ,B 03-04-1991	
		DE 69008090 D1 19-05-1994	
		DE 69008090 T2 01-12-1994	
		EP 0418864 A2 27-03-1991	
		US 5232793 A 03-08-1993	