

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

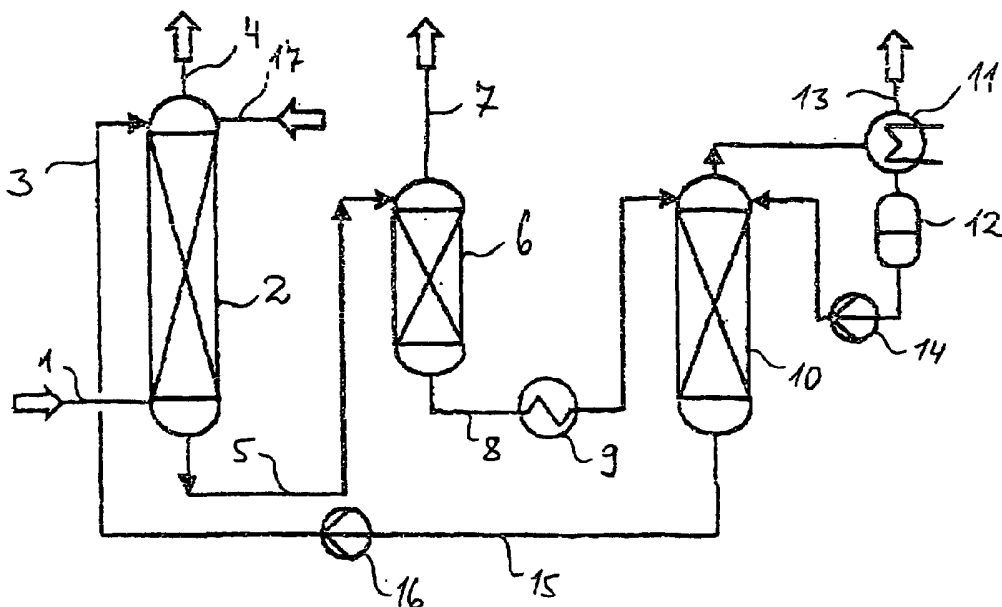
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/013699 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 53/14 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSSMANN, Christoph [DE/DE]; Mainstrasse 6, 67117 Limburgerhof (DE). WAGNER, Rupert [DE/DE]; Neubachstrasse 34, 67551 Worms (DE). HUGO, Randolf [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 7, 67246 Dirmstein (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08935
- (22) Internationales Anmeldedatum: 9. August 2002 (09.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER GBR; Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (30) Angaben zur Priorität: 101 39 453.5 10. August 2001 (10.08.2001) SE (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND ABSORPTION AGENT FOR EXTRACTING ACIDIC GASES FROM FLUIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ABSORPTIONSMITTEL ZUR ENTFERNUNG SAURER GASE AUS FLUIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for extracting acidic gases from fluids, wherein a liquid flow containing the acidic gases is brought into contact with an aqueous absorption agent containing methyldiethanolamine and piperazine in an absorption step. According to the invention, the total amount of amine ranges from 20 - 70 wt. % of the absorption agent and the weight ratio of methyldiethanolamine in relation to piperazine ranges from 9 15. A liquid which is low in acidic gas is obtained as well as an absorption agent loaded with acidic gases.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/013699 A1



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: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man in einem Absorptionsschritt einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit einem wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das Methyldiethanolamin und Piperazin enthält, wobei die Gesamtaminmenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels und das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt, wobei man einen an sauren Gasen abgereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.

Verfahren und Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner das Absorptionsmittel selbst und seine Verwendung.

10 In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergerase, wie z.B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme (wie Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen, Raffineriegas oder bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl, entstehende Reaktionsgase) oder um flüssige oder verflüssigte Kohlenwasserstoffströme (wie LPG (liquified petroleum gas) oder NGL (natural gas liquids)) handeln. Bevor diese Fluide transportiert oder weiterverarbeitet werden können, muss der Sauergerasegehalt des Fluids deutlich reduziert werden. CO₂ muss beispielsweise aus Erdgas entfernt werden, da eine hohe Konzentration von CO₂ den Brennwert des Gases reduziert. Außerdem kann CO₂ in Verbindung mit dem in Fluidströmen häufig mitgeführten Wasser zu Korrosion an Leitungen und Armaturen führen.

Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden mit dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüberhinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, insbesondere Schwefelwasserstoff, toxisch.

40 Es ist bekannt, die unerwünschten sauren Gasbestandteile aus den Fluiden durch Gaswäsche oder durch flüssig/flüssig-Extraktion mit wässrigen oder nicht wässrigen Gemischen organischer Lösungsmittel als Absorptionsmittel zu entfernen. Dabei kommen sowohl physikalische als auch chemische Lösungsmittel in Betracht. Bekannte

45

physikalische Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclotetramethylsulfon (Sulfolan), N-Methylpyrrolidon und N-alkylierte Piperidone. Bei den chemischen Lösungsmitteln haben sich insbesondere
5 die wässrigen Lösungen von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen bzw. Alkanolaminen wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropanolamin (DIPA) und Methyldiethanolamin (MDEA) technisch bewährt. Primäre
10 und sekundäre Amine können mit CO₂ unter Bildung von Carbamaten reagieren. Ferner kann CO₂ mit Wasser Carbonate und Bicarbonate und H₂S mit Wasser Sulfide und Bisulfide bilden. Durch die Gegenwart von primären oder sekundären Aminen werden die Gleichgewichte deutlich auf die Seite der ionischen Produkte verschoben,
15 d.h. es kann mehr CO₂ in chemisch gebundener Form aufgenommen werden als in Wasser.

Im Gegensatz zu primären und sekundären Alkanolaminen reagieren tertiäre Alkanolamine nicht direkt mit CO₂, da das Amin voll substituier
20 ist. Vielmehr wird CO₂ in einer langsamen Reaktion mit Wasser zu Bicarbonat umgesetzt. Die Gegenwart tertiärer Amine beeinflusst ebenso wie die primären und sekundären Amine positiv die Lage des Gleichgewichts. Tertiäre Amine eignen sich daher insbesondere für eine selektive Entfernung von H₂S aus Gasgemischen, die CO₂ und H₂S enthalten. Wegen der langsamen Reaktion des Kohlendioxids muß bei der Gaswäsche der Waschprozess mit tertiären Alkanolaminlösungen mit einem hohen Flüssigkeit/Gas-Verhältnis bei entsprechend hohem Lösungsmittelumlauf durchgeführt werden. Daher wurde versucht, die Absorptionsrate von CO₂ in wässrigen
25 Lösungen von tertiären Alkanolaminen durch Zugabe weiterer Verbindungen, die als Aktivatoren oder Promotoren bezeichnet werden, zu erhöhen (DE-A 15 42 415, DE-A 10 94 428, EP-A 0 160 203).

In DE 25 51 717 A (US 4,336,233) wird eine der wirksamsten der
35 zur Zeit verfügbaren Absorptionsflüssigkeiten zum Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator. Die dort beschriebene Absorptionsflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 Mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 Mol/l, bevorzugt bis zu
40 0,4 Mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO₂ und H₂S unter Verwendung von MDEA und Piperazin in wässriger Lösung wird ferner in den folgenden Patenten und Patentanmeldungen der Anmelderin genauer beschrieben: US 4,537,753, US 4,551,158 (EP 121 109) und US
45 4,553,984 offenbaren Absorptionsmittel mit 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, MDEA und 0,1 bis 1 Mol/l, bevorzugt 0,2 bis 0,8 Mol/l, besonders

3

bevorzugt 0,25 bis 0,6 Mol/l Piperazin. EP 202 600 (CA 1,295,810), EP 190 434 (CA 1,290,553) und EP 159 495 offenbaren Absorptionsmittel mit 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% MDEA und 0,05 bis 1 Mol/l, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Mol/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 Mol/l Piperazin. EP 359 991 (US 4,999,031) offenbart Absorptionsmittel mit 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-% MDEA und 0,05 bis 3 Mol/l, bevorzugt 0,1 bis 2 Mol/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Mol/l, Piperazin.

Die genannten Patente und Patentanmeldungen betreffen Verbesserungen des Verfahrensablaufs, d.h. die Verwendung mehrerer Absorptionsschritte oder verschiedene Varianten der Regenerierung mit einer oder mehreren Entspannungsstufen, mit oder ohne Abstreifer, Entspannung unter Vakuum, etc.

Die Anmeldung DE 198 28 977 (WO 00/00271) betrifft ein Absorptionsmittel, das 0,1 bis 50 Gew.-% an Stickstoff-Heterocyclen, wie z.B. Piperazin, 1 bis 60 Gew.-% eines Alkohols, 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Alkanolamins, wie z.B. MDEA, 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser und 0 bis 35 Gew.-% K_2CO_3 enthält. Das Absorptionsmittel hat eine hohe Absorptionsgeschwindigkeit und eine hohe Kapazität für saure Gasbestandteile. Die beispielhaft angegebenen Absorptionsmittel enthalten zwingend Glycerin.

Die zur Verfügung stehenden Verfahren und Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus mit diesen Gasen verunreinigten Fluiden erfordern nach wie vor einen erheblichen Lösungsmittelumlauf und sind energieintensiv.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und ein Absorptionsmittel zur Entfernung von CO_2 und/oder anderen Gasen aus Fluiden, insbesondere Gasen, zur Verfügung zu stellen, das gegenüber dem Stand der Technik zu einem erheblich verringerten Energiebedarf und Lösungsmittelumlauf führt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dies mit einem wässrigen Absorptionsmittel erreicht werden kann, das Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin in eng umgrenzten Mengen enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man in einem Absorptionsschritt einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit einem wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das Methyldiethanolamin und Piperazin enthält, wobei die Gesamtaminmenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels und das Ge-

4

wichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt, wobei man einen an sauren Gasen abgereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.

5

Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einstufiger Absorption und Flash-Regeneration des Absorptionsmittels.

10 Fig. 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit zweistufiger Absorption und Flash-Regeneration des Absorptionsmittels.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Absorptionsmittel enthal-
15 tend Methyldiethanolamin, Piperazin, Wasser und gegebenenfalls ein physikalisch wirkendes Lösungsmittel, wobei die Gesamtaminmenge im Bereich von von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels vorliegt und das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt. Gegenstand der Erfindung
20 ist ebenfalls die Verwendung des Absorptionsmittels zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden, insbesondere Gasen.

Bei dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel wirkt MDEA als chemisches Absorptionsmittel und Piperazin als Aktivator. Das Absorp-
25 tionsmittel kann physikalisch wirkende Lösungsmittel enthalten, wie Cyclotetramethylsulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon), N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglycolen (Selexol, Union Carbide,
30 Danbury, Connecticut, USA). Wenn vorhanden, ist das physikalische Lösungsmittel vorzugsweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel jedoch keine physikalischen Lösungsmittel.

35

Die Gesamtaminmenge beträgt bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, besonders 40 bis 60 Gew.-%, ganz besonders 45 bis 55 Gew.-%, des Absorptionsmittels.

40 Das Gewichtsverhältnis von MDEA zu Piperazin liegt im Bereich von 9 bis 15, bevorzugt im Bereich von 11 bis 15, besonders bevorzugt von 13 bis 15. Diese Bereiche offenbaren (ebenso wie alle anderen in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Bereiche) auch alle ganzzahligen und Zehnerdezimal-Zwischenwerte, wie 9; 9,1; 9,2;
45 9,3; ... 10; 10,1; 10,2; etc.

5

Anstelle von MDEA können auch andere C₁-C₄-Alkyl-di(hydroxy-C₂-C₄-alkyl)amine oder Tri(hydroxy-C₂-C₄-alkyl)amine eingesetzt werden. Beispiele sind Ethyldiethanolamin, Triethanolamin und Triisopropanolamin.

5

Anstelle von Piperazin können auch andere primäre und sekundäre Amine, wie Monoethanolamin, Diethanolamin oder Diisopropanolamin, eingesetzt werden.

- 10 Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Entfernung saurer Gase aus Fluidströmen geeignet. Bei den sauren Gasen handelt es sich insbesondere um CO₂, H₂S, COS und Mercaptane. Außerdem können auch SO₃, SO₂, CS₂ und HCN entfernt werden. Fluide, welche die sauren Gase enthalten,
- 15 sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas und Verbrennungsgase und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids). Die Gasströme können neben einem oder mehreren der
- 20 genannten sauren Gase (im Folgenden auch als saure Gasbestandteile bezeichnet) weitere inerte Gasbestandteile, die von dem Absorptionsmittel nicht in nennenswertem Maße absorbiert werden, enthalten. Beispiele sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Methan, ferner Stickstoff
- 25 und Wasserstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Entfernung von CO₂ und H₂S geeignet.

- Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel ist generell zum Entfernen saurer Gasbestandteile aus Gasen, die von dem Absorptionsmittel
- 30 nicht selbst absorbiert werden, und zur Extraktion saurer Gase aus Flüssigkeiten, die mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbar sind, geeignet. Nachfolgend werden der prinzipielle Verfahrensablauf für eine Gaswäsche sowie mögliche Varianten, wie sie im Umfang der vorliegenden Erfindung liegen, be-
- 35 schrieben. Das Verfahren ist jedoch vom Fachmann problemlos auf Flüssigkeiten übertragbar. Die Regenerierung des Absorptionsmittels ist bei Flüssigkeiten und Gasen identisch.

- Das an sauren Gasbestandteilen reiche Ausgangsgas (Rohgas) wird
- 40 in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden.

- Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäsche-
- 45 Verfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-Wäscher und Rota-

6

tions-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Gegenstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 40 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 40 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne. Der Gesamtdruck beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 1 bis 120 bar, bevorzugt etwa 10 bis 100 bar. Es wird ein an sauren Gasbestandteilen armes, d.h. ein an diesen Bestandteilen abgereichertes Produktgas (Reingas) und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, insbesondere zwei, aufeinanderfolgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird. Das Absorptionsmittel, mit dem das Rohgas in Kontakt gebracht wird, kann bereits teilweise mit sauren Gasen beladen sein, d.h. es kann sich beispielsweise um ein Absorptionsmittel, das aus einem nachfolgenden Absorptionsschritt in den ersten Absorptionsschritt zurückgeführt wurde, oder um teilregeneriertes Absorptionsmittel handeln. Bezüglich der Durchführung der zweistufigen Absorption wird Bezug genommen auf die Druckschriften EP-A 0 159 495, EP-A 0 190 434, EP-A 0 359 991 und WO 00/00271.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das die sauren Gase enthaltende Fluid zunächst in einem ersten Absorptionsschritt mit dem Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C, bevorzugt 50 bis 90 °C und insbesondere 60 bis 90 °C behandelt wird. Das an sauren Gasen abgereicherte Fluid wird dann in einem zweiten Absorptionsschritt mit dem Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 30 bis 90 °C, bevorzugt 40 bis 80 °C und insbesondere 50 bis 80 °C, behandelt. Dabei ist die Temperatur um 5 bis 20 °C niedriger als in der ersten Absorptionsstufe.

Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in üblicher Weise (analog zu den nachfolgend zitierten Publikationen) in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptions-

7

onsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird die Beladung des Absorptionsmittels verringert und das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

5

Im Allgemeinen beinhaltet der Regenerationsschritt mindestens eine Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann
10 beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbine geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753 und US 4,553,984.

15 Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonne, z.B. einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinandergeschaltet werden, in denen
20 bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2
25 bar absolut, regeneriert werden. Die Regeneration mit zwei oder mehr Entspannungsstufen ist beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753, US 4,553,984, EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 121 109.

30 Eine Verfahrensvariante mit zwei Niederdruckentspannungsstufen (1 bis 2 bar absolut), bei der die in der ersten Niederdruckentspannungsstufe teilregenerierte Absorptionsflüssigkeit erwärmt wird, und bei der gegebenenfalls vor der ersten Niederdruckentspannungsstufe eine Mitteldruckentspannungsstufe vorgesehen wird, bei
35 der auf mindestens 3 bar entspannt wird, ist in DE 100 28 637 beschrieben. Dabei wird die beladene Absorptionsflüssigkeit zunächst in einer ersten Niederdruckentspannungsstufe auf einen Druck von 1 bis 2 bar (absolut) entspannt. Anschließend wird die teilregenerierte Absorptionsflüssigkeit in einem Wärmetauscher
40 erwärmt und dann in einer zweiten Niederdruckentspannungsstufe erneut auf einen Druck von 1 bis 2 bar (absolut) entspannt.

Die letzte Entspannungsstufe kann auch unter Vakuum durchgeführt werden, das beispielsweise mittels eines Wasserdampfstrahlers gegebenfalls
45 in Kombination mit einem mechanischen Erzeugungsp-

parat erzeugt wird, wie beschrieben in EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 121 109 (US 4,551,158).

Im Regenerationsschritt kann zusätzlich eine Strippung durchge-
5 führt werden, wobei aus dem Absorptionsmittel weitere saure Gas-
bestandteile freigesetzt werden. Das Strippen oder Ausstreifen
kann ebenfalls in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Das Strip-
pen kann in einer mit Füllkörpern oder Packungen ausgestatteten
Desorptionskolonne durchgeführt werden. Dabei beträgt der Druck
10 vorzugsweise 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130°C,
wobei mit heißem Gas oder Wasserdampf, bevorzugt mit Wasserdampf,
gestrippt wird. Verfahren, bei denen ein zusätzliches Strippen
durchgeführt wird, sind beschrieben in EP-A 0 159 495, EP-A 0 190
434 und EP-A 0 359 991.

15

Zum Ausgleich von Wasserverlusten durch in den abgezogenen Gas-
strömen enthaltenes Wasser kann Wasserdampf zugeführt werden,
beispielsweise am Sumpf einer Entspannungsstufe, wie in EP-A 0
159 495 und US 4,551,158 (EP-A 0 121 109) beschrieben.

20

Der Regenerationsschritt kann gemäß einer in WO 00/00271 be-
schriebenen Verfahrensvariante in mehreren aufeinanderfolgenden
Teilschritten durchgeführt werden, wobei das nach aufeinanderfol-
genden Teilschritten erhaltene Absorptionsmittel eine abnehmende
25 Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweist. Beispielsweise
kann aus dem beladenen Absorptionsmittel in einer Entspannungsko-
lonne ein erster Teil der sauren Gasbestandteile freigesetzt und
anschließend gestrippt werden, wobei weitere saure Gasbestand-
teile freigesetzt werden und das Absorptionsmittel weitgehend re-
30 generiert wird. Es kann auch in mehreren hintereinander geschal-
teten Entspannungskolonnen oder in mehreren Entspannungskolonnen
und zusätzlich in einem Stripper, regeneriert werden. Beispiels-
weise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, eine Grobwäsche
mit reinem Entspannungskreislauf durchgeführt werden, wobei das
35 beladene Absorptionsmittel über eine Entspannungsturbine ent-
spannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer
Hauptentspannungskolonne regeneriert wird.

Bei mehrstufiger Absorption und Regeneration ist es bevorzugt,
40 dass die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Absorptions-
schritts eingesetzten Teilströme des Absorptionsmittels eine ab-
nehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweisen. Dabei
ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt, bei dem das die sauren
Gasbestandteile enthaltende Ausgangsgas nacheinander mit einem
45 ersten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach teilweiser Re-
generierung in einer Entspannungskolonne und vor der Strippung,

und einem zweiten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach der Strippung erhalten wird, in Berührung gebracht wird.

Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen und einer anschließenden Strippung durchgeführt werden, wobei der Teilstrom für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonnen und der Teilstrom des Absorptionsmittels für die Feinwäsche von der Strippung stammt.

Verfahren mit mehrstufiger Absorption und Regeneration mit Niederdruckentspannung und Stripper sind besonders bevorzugt, ebenso die in EP-A 0 359 991 beschriebenen Verfahrensvarianten mit mehrstufiger Absorption, ein- oder mehrstufiger Entspannung und Stripper. Bei einem der beschriebenen Verfahren wird das am Kopf einer Entspannungskolonnen abgezogene Entspannungsgas in einem Kompressor verdichtet und dem zu reinigenden Ausgangsgas in der ersten Absorptionsstufe zugegeben.

Wegen der optimalen Abstimmung des Gehalts an Methyldiethanolamin und Piperazin weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine hohe Beladbarkeit mit sauren Gasen auf, die auch leicht wieder desorbiert werden können. Dadurch können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Energieverbrauch und der Lösungsmittelumlauf signifikant reduziert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Figuren 1 und 2 erläutert. In Figur 1 ist schematisch eine Vorrichtung dargestellt, bei der die Absorptionsstufe einstufig und die Entspannungsstufe zweistufig durchgeführt werden. Das Feedgas wird über Leitung 1 in den unteren Bereich des Absorbers 2 eingespeist. Beim Absorber 2 handelt es sich um eine Kolonne, die mit Füllkörpern gepackt ist, um den Massen- und Wärmeaustausch zu bewirken. Das Absorptionsmittel, bei dem es sich um regeneriertes Absorptionsmittel mit einem geringen Restgehalt an sauren Gasen handelt, wird über die Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 im Gegenstrom zu dem Feedgas aufgegeben. Das an sauren Gasen angereicherte Gas verläßt den Absorber 2 über Kopf (Leitung 4). Das mit sauren Gasen angereicherte Absorptionsmittel verläßt den Absorber 2 am Boden über Leitung 5 und wird in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonnen 6 eingeleitet, die im Allgemeinen bei einem Druck betrieben wird, der oberhalb des CO₂-Partialdrucks in dem dem Absorber zugeführten Rohgas liegt. Die Entspannung des Absorptionsmittels erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe üb-

10

licher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Entspannung wird der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt.

5 Diese Gase werden über Leitung 7 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 über Kopf ausgeschleust.

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verläßt die Hochdruck-Entspannungskolonne
10 über Leitung 8 und wird im Wärmetauscher 9 aufgeheizt, wobei ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt werden kann. Das aufgeheizte Absorptionsmittel wird in den oberen Bereich einer Niederdruck-Entspannungskolonne 10 eingeleitet, die mit einer Füllkörperpackung ausgerüstet ist, um eine große Oberfläche zu erzielen
15 und so die Freisetzung des CO₂ und die Einstellung des Gleichgewichts zu bewirken. In der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 werden der größte Teil des CO₂ und das H₂S praktisch vollständig durch Flashen freigesetzt. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise gleichzeitig regeneriert und abgekühlt. Am Kopf der Nieder-
20 druck-Entspannungskolonne 10 ist ein Rückflußkühler 11 mit einem Auffangbehälter 12 vorgesehen, um die freigesetzten sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Die Hauptmenge des sauren Gases verläßt den Rückflußkühler 11 über Leitung 13. Das Kondensat wird mittels Pumpe 14 auf den Kopf der Nieder-
25 druck-Entspannungskolonne 10 zurückgepumpt. Das regenerierte Absorptionsmittel, das noch einen geringen Teil des CO₂ enthält, verläßt die Niederdruck-Entspannungskolonne 10 am Boden über Leitung 15 und wird mittels Pumpe 16 über Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 aufgegeben. Über Leitung 17 kann Frischwasser zum
30 Ausgleich des mit den Gasen ausgetragenen Wassers eingespeist werden.

Figur 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines zweistufigen
35 Absorbers und einer zweistufigen Entspannung. Der Absorber umfaßt den Rohabsorber 1 und den Reinabsorber 2. Das Feedgas wird über Leitung 3 in den unteren Bereich des Rohabsorbers 1 eingespeist und im Gegenstrom mit regeneriertem Absorptionsmittel behandelt, das über Leitung 4 auf den Kopf des Rohabsorbers 1 auf-
40 gegeben wird und noch etwas saure Gase enthält. Auf den Kopf des Reinabsorbers 2 wird über Leitung 5 regeneriertes Absorptionsmittel aufgegeben, das im Wesentlichen keine sauren Gase mehr enthält. Beide Teile des Absorbers enthalten eine Packung, um den Massen- und Wärmeaustausch zwischen Rohgas und Absorptionsmittel
45 zu bewirken. Das behandelte Gas verläßt den Reinabsorber 2 über Kopf (Leitung 6). Das mit sauren Gasen beladene Absorptionsmittel wird am Boden des Rohabsorbers 1 ausgetragen und über Leitung 7

11

in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonne 8 eingespeist. Die Kolonne 8 ist mit einer Packung ausgerüstet und wird bei einem Druck betrieben, der zwischen dem Druck im Absorber und der nachfolgenden Niederdruck-Entspannungskolonne 11 liegt. Die
5 Entspannung des mit sauren Gasen beladenen Absorptionsmittels erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Hochdruckentspannung wird der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil
10 der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 9 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 8 über Kopf ausgeschleust.

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verläßt die Hochdruck-Entspannungskolonne 8
15 über Leitung 10 und wird in den oberen Bereich der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 eingespeist, wo der größte Teil des CO₂ und H₂S durch Flashen freigesetzt werden. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise regeneriert. Die Niederdruck-Entspannungskolonne 11 ist mit einer Packung ausgestattet, um eine große Oberfläche
20 für den Wärme- und Massenübergang bereitzustellen. Am Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 ist ein Rückflußkühler 12 mit Kondensatbehälter 13 vorgesehen, um die über Kopf aus der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 austretenden sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Das nicht kondensier-
25 sierte Gas, das die Hauptmenge der sauren Gase enthält, wird über Leitung 14 ausgetragen. Das Kondensat aus dem Kondensatbehälter 13 wird über Pumpe 15 auf den Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 aufgegeben.

30 Das teilregenerierte Absorptionsmittel, das noch einen Teil der sauren Gase enthält, verläßt die Niederdruck-Entspannungskolonne 11 am Boden über Leitung 16 und wird in zwei Teilströme aufgespalten. Der größere Teilstrom wird über Pumpe 17 und Leitung 4 auf den Kopf des Rohabsorbers 1 aufgegeben, wohingegen der kleinere Teil über Leitung 18 mittels Pumpe 19 im Wärmetauscher 20 aufgeheizt wird. Das aufgeheizte Absorptionsmittel wird dann in den oberen Bereich des Strippers 21 eingespeist, der mit einer Packung ausgestattet ist. Im Stripper 21 wird der größte Teil des absorbierten CO₂ und H₂S mittels Dampf ausgestrippt, welcher im
40 Reboiler 22 erzeugt und in den unteren Bereich des Strippers 21 eingespeist wird. Das den Stripper 21 am Boden über Leitung 23 verlassende Absorptionsmittel weist einen nur geringen Restgehalt an sauren Gasen auf. Es wird über den Wärmetauscher 20 geleitet, wobei das aus der Niederdruck-Entspannungskolonne 11 kommende,
45 teilregenerierte Absorptionsmittel aufgeheizt wird. Das gekühlte, regenerierte Absorptionsmittel wird mittels Pumpe 24 über Wärmetauscher 25 zurück auf den Kopf des Reinabsorbers 2 gepumpt. Über

12

Leitung 26 kann auf den Kopf des Reinabsorbers 2 Frischwasser aufgegeben werden, um das durch die Gasströme ausgetragene Wasser zu ersetzen. Das aus dem Stripper 21 über Kopf austretende Gas wird über Leitung 27 in den unteren Bereich der Niederdruck-Entspannungskolonnen 11 eingespeist.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

10 Beispiel 1

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Absorptionsmittel geeignet, das, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels 40 Gew.-% Methyldiethanolamin und soviel Piperazin enthält, 15 das das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin 12,5 beträgt.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist im Vergleich zu einem Absorptionsmittel, das bei gleichem Methyldiethanolamingehalt 20 jedoch soviel Piperazin enthält, dass das Methyldiethanolamin-Piperazin-Gewichtsverhältnis 16 beträgt, einen verringerten Energiebedarf und Lösungsmittelumlauf auf.

25

259/ew/cb

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man
5 in einem Absorptionsschritt einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit einem wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das Methyldiethanolamin und Piperazin enthält, wobei die Gesamtaminmenge im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% des Absorptionsmittels und das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt, wobei
10 man einen an sauren Gasen abgereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein
15 Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem die Gesamtaminmenge im Bereich von 40 bis 60 Gew.-% des Absorptionsmittels liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein
20 Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem die Gesamtaminmenge im Bereich von 45 bis 55 Gew.-% des Absorptionsmittels liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin
25 im Bereich von 11 bis 15 liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Absorptionsmittel verwendet wird, bei dem das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von
30 13 bis 15 liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Absorptionsschritt in mindestens zwei aufeinander folgenden Teilschritten durchgeführt wird.
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Regenerationsschritt durchgeführt wird, in dem die sauren Gase aus dem beladenen Absorptionsmittel freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird, das gewünschtenfalls in den
40 Absorptionsschritt zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Regenerationsschritt eine oder mehrere Entspannungsstufen umfasst.
45

14

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Regenerationsschritt eine oder mehrere Abstreifstufen umfasst.

5 10. Wässriges Absorptionsmittel, enthaltend Methyldiethanolamin und Piperazin, wobei die Gesamtaminmenge im Bereich von 25 bis 65 Gew.-% des Absorptionsmittels vorliegt und das Gewichtsverhältnis von Methyldiethanolamin zu Piperazin im Bereich von 9 bis 15 liegt.

10

11. Verwendung des Absorptionsmittels gemäß Anspruch 10 zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden.

15

20

25

30

35

40

45

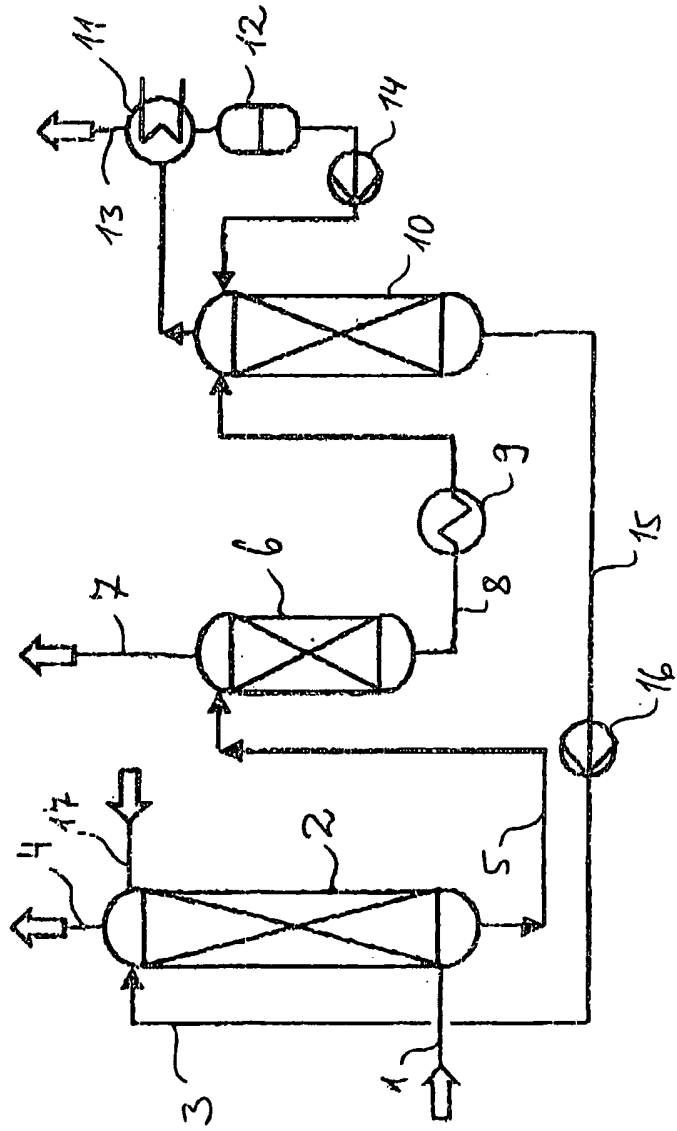


Fig. 1

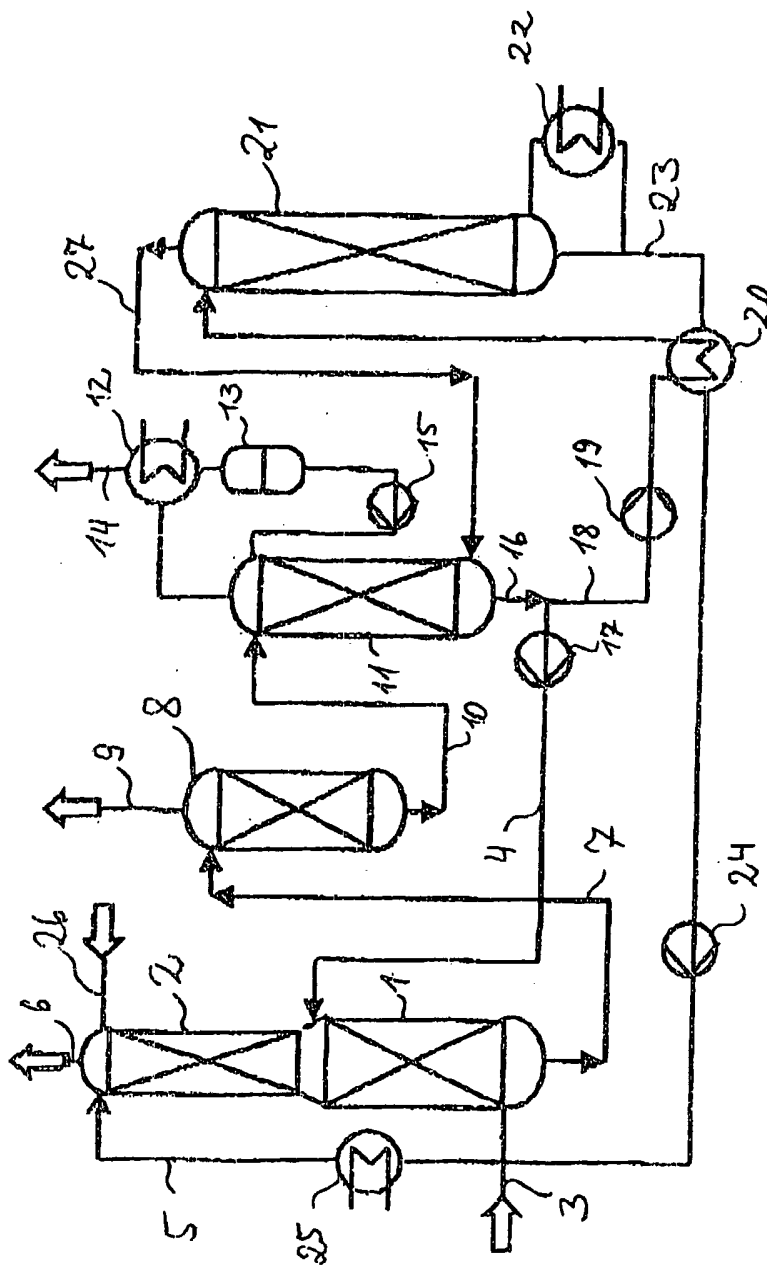


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/14

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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 016 445 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD ;NIPPON NYUKAZAI CO LTD (JP)) 5 July 2000 (2000-07-05) column 4, paragraph 21 ---	1-11
X	WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ;BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6 January 2000 (2000-01-06) cited in the application page 15, line 10-12; figure 4 ---	1-11
P,A	WO 02 09849 A (CONTINENTAL ENGINEERING B V ;WIT JACOBUS JOHANNES DE (NL)) 7 February 2002 (2002-02-07) column 2, line 29 -column 3, line 20; example 1 --- -/--	1-11

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

21 November 2002

Date of mailing of the international search report

02/12/2002

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

Gruber, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08935

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 47 845 A (BASF AG) 12 April 2001 (2001-04-12) claims; figure 4 ---	1-11
A	US 4 336 233 A (APPL MAX ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) cited in the application the whole document ---	1-11
A	EP 0 331 788 A (UNION CARBIDE CORP) 13 September 1989 (1989-09-13) figure 2; example 2 ---	1-11
A	EP 0 107 783 A (BASF AG) 9 May 1984 (1984-05-09) page 3, line 5-36 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08935

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1016445	A	05-07-2000	AU 750962 B2	01-08-2002
			AU 3055399 A	25-10-1999
			EP 1016445 A1	05-07-2000
			JP 3322405 B2	09-09-2002
			NO 995926 A	03-02-2000
			US 6423282 B1	23-07-2002
			CN 1258226 T	28-06-2000
			WO 9951326 A1	14-10-1999
WO 0000271	A	06-01-2000	DE 19828977 A1	30-12-1999
			AU 4776499 A	17-01-2000
			BR 9911708 A	20-03-2001
			CA 2336043 A1	06-01-2000
			CN 1307498 T	08-08-2001
			WO 0000271 A1	06-01-2000
			EP 1091796 A1	18-04-2001
			JP 2002519171 T	02-07-2002
			US 6436174 B1	20-08-2002
			WO 0209849	A
AU 8814201 A	13-02-2002			
WO 0209849 A2	07-02-2002			
DE 19947845	A	12-04-2001	DE 19947845 A1	12-04-2001
			AU 1695401 A	10-05-2001
			WO 0124912 A1	12-04-2001
			EP 1227873 A1	07-08-2002
			NO 20021590 A	31-05-2002
US 4336233	A	22-06-1982	DE 2551717 A1	02-06-1977
			AT 365942 B	25-02-1982
			AT 854176 A	15-07-1981
			BE 848483 A1	18-05-1977
			CA 1090098 A1	25-11-1980
			CS 219323 B2	25-03-1983
			ES 453391 A1	16-03-1978
			FR 2332049 A1	17-06-1977
			GB 1560905 A	13-02-1980
			JP 1355979 C	24-12-1986
			JP 52063171 A	25-05-1977
			JP 61019286 B	16-05-1986
			NL 7612855 A ,B,	23-05-1977
			EP 0331788	A
EP 0331788 A1	13-09-1989			
EP 0107783	A	09-05-1984	DE 3236601 A1	05-04-1984
			AT 26409 T	15-04-1987
			CA 1212820 A1	21-10-1986
			DE 3370765 D1	14-05-1987
			EP 0107783 A1	09-05-1984
			JP 1763511 C	28-05-1993
			JP 4056649 B	09-09-1992
			JP 59090616 A	25-05-1984
			NO 833566 A ,B,	03-04-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08935

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 016 445 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD ;NIPPON NYUKAZAI CO LTD (JP)) 5. Juli 2000 (2000-07-05) Spalte 4, Absatz 21 ---	1-11
X	WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ;BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6. Januar 2000 (2000-01-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeile 10-12; Abbildung 4 ---	1-11
P,A	WO 02 09849 A (CONTINENTAL ENGINEERING B V ;WIT JACOBUS JOHANNES DE (NL)) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Spalte 2, Zeile 29 -Spalte 3, Zeile 20; Beispiel 1 --- -/--	1-11

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2002

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

Gruber, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 47 845 A (BASF AG) 12. April 2001 (2001-04-12) Ansprüche; Abbildung 4 ---	1-11
A	US 4 336 233 A (APPL MAX ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-11
A	EP 0 331 788 A (UNION CARBIDE CORP) 13. September 1989 (1989-09-13) Abbildung 2; Beispiel 2 ---	1-11
A	EP 0 107 783 A (BASF AG) 9. Mai 1984 (1984-05-09) Seite 3, Zeile 5-36 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08935

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1016445	A	05-07-2000	AU 750962 B2	01-08-2002
			AU 3055399 A	25-10-1999
			EP 1016445 A1	05-07-2000
			JP 3322405 B2	09-09-2002
			NO 995926 A	03-02-2000
			US 6423282 B1	23-07-2002
			CN 1258226 T	28-06-2000
			WO 9951326 A1	14-10-1999
WO 0000271	A	06-01-2000	DE 19828977 A1	30-12-1999
			AU 4776499 A	17-01-2000
			BR 9911708 A	20-03-2001
			CA 2336043 A1	06-01-2000
			CN 1307498 T	08-08-2001
			WO 0000271 A1	06-01-2000
			EP 1091796 A1	18-04-2001
			JP 2002519171 T	02-07-2002
			US 6436174 B1	20-08-2002
WO 0209849	A	07-02-2002	NL 1015827 C2	01-02-2002
			AU 8814201 A	13-02-2002
			WO 0209849 A2	07-02-2002
DE 19947845	A	12-04-2001	DE 19947845 A1	12-04-2001
			AU 1695401 A	10-05-2001
			WO 0124912 A1	12-04-2001
			EP 1227873 A1	07-08-2002
			NO 20021590 A	31-05-2002
US 4336233	A	22-06-1982	DE 2551717 A1	02-06-1977
			AT 365942 B	25-02-1982
			AT 854176 A	15-07-1981
			BE 848483 A1	18-05-1977
			CA 1090098 A1	25-11-1980
			CS 219323 B2	25-03-1983
			ES 453391 A1	16-03-1978
			FR 2332049 A1	17-06-1977
			GB 1560905 A	13-02-1980
			JP 1355979 C	24-12-1986
			JP 52063171 A	25-05-1977
			JP 61019286 B	16-05-1986
			NL 7612855 A , B,	23-05-1977
			EP 0331788	A
EP 0331788 A1	13-09-1989			
EP 0107783	A	09-05-1984	DE 3236601 A1	05-04-1984
			AT 26409 T	15-04-1987
			CA 1212820 A1	21-10-1986
			DE 3370765 D1	14-05-1987
			EP 0107783 A1	09-05-1984
			JP 1763511 C	28-05-1993
			JP 4056649 B	09-09-1992
			JP 59090616 A	25-05-1984
			NO 833566 A , B,	03-04-1984