(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
15. Mai 2014 (15.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/072033 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 3/36 (2006.01) *C10K 3/00* (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01) *C10B 53/06* (2006.01)
C10K 1/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003258

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2013 (29.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 021 837.0
8. November 2012 (08.11.2012) DE

(71) Anmelder: **LINDE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Klosterhofstr. 1, 80331 München (DE).

(72) Erfinder: **GLASER , Jürgen**; Steghiaslweg 3, 82515 Wolfratshausen (DE). **HEINZEL, Albrecht**; Schieggstraße 20, 81479 München (DE).

(74) Anwalt: **LINDE AG**; Legal Services Intellectual Property, Dr.-Carl-von-Linde-Str. 6-14, 82049 Pullach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: METHOD AND DEVICE FOR OBTAINING SYNTHESIS GAS FROM A RESIDUAL GAS CONTAINING HYDROCARBONS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR GEWINNUNG VON SYNTHESEGAS AUS EINEM KOHLENWASSERSTOFFHALTIGEN RESTGAS

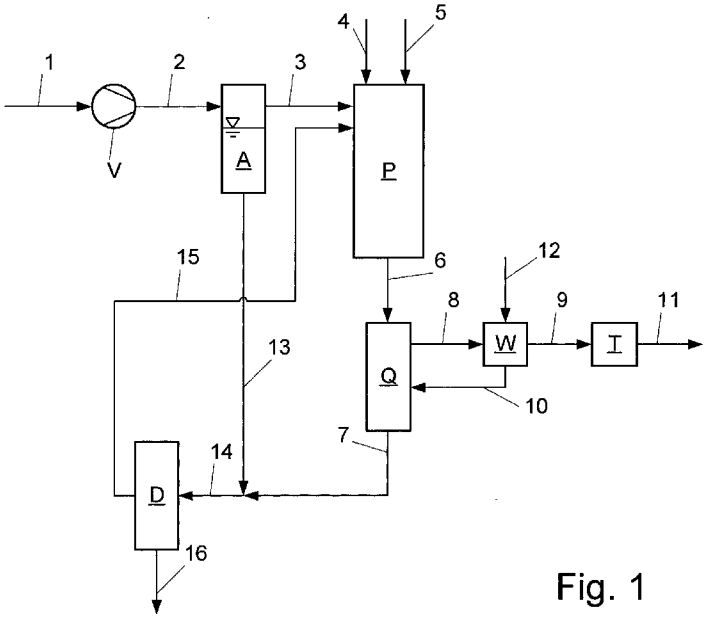


Fig. 1

(57) **Abstract**: The invention relates to a method and a device for obtaining synthesis gas (11) from a mixture (1) containing higher boiling point hydrocarbons which is compressed (V) and separated into a process condensate (13) predominantly comprising higher boiling point hydrocarbons and a compressed gas flow (3) which preponderantly contains low boiling point hydrocarbons and is subsequently reacted in a reactor (POX reactor) (P) by partial oxidation, wherein a crude synthesis gas (6) containing soot and flowing out of the POX reactor is subjected to water scrubbing (Q) in which an effluent (7) containing soot is generated. The invention is characterized in that at least a part of the process condensate (13) is mixed with the effluent (7) containing the soot to absorb the soot and separate it from the effluent (7).

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas (11) aus einem höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisch (1), das dabei verdichtet (V) und in ein vorwiegend

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/072033 A1

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestehendes Prozesskondensat (13) sowie einen verdichteten Gasstrom (3) getrennt wird, der überwiegend aus niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen besteht und nachfolgend in einem Reaktor (POX-Reaktor) (P) durch Partielle Oxidation umgesetzt wird, wobei ein rußhaltig aus dem POX-Reaktor abströmendes Syntheserohgas (6) einer Wasserwäsche (Q) unterzogen wird, bei der ein rußhaltiges Abwasser (7) entsteht. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Prozesskondensats (13) mit dem rußhaltigen Abwasser (7) vermischt wird, um Ruß aufzunehmen und aus dem Abwasser (7) abzutrennen.

Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Restgas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas aus einem höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisch, das dabei verdichtet und in ein vorwiegend aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestehendes Prozesskondensat sowie einen verdichteten Gasstrom getrennt wird, der überwiegend aus niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen besteht und nachfolgend in einem Reaktor (POX-Reaktor) durch Partielle Oxidation umgesetzt wird, wobei ein rußhaltig aus dem POX-Reaktor abströmendes Syntheserohgas einer Wasserwäsche unterzogen wird, bei der ein rußhaltiges Abwasser entsteht.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der vorliegenden Schrift sind unter höher siedenden Kohlenwasserstoffen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindungen zu verstehen, die bei Normbedingungen als Flüssigkeit vorliegen, während niedrig siedende Kohlenwasserstoffe unter Normbedingungen gasförmig sind.

Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff enthaltende Gasgemische, sog. Synthesegase, sind wichtige Ausgangsstoffe zur Herstellung einer Vielzahl von Produkten wie Ammoniak, Methanol oder auch synthetischen Kraftstoffen. Ein in der Industrie weit verbreitetes Verfahren, mit dem in Synthesegasanlagen aus Kohlenwasserstoffen Synthesegase erzeugt werden, ist die Partielle Oxidation (POX). Hierbei wird ein kohlenwasserstoffhaltiger Einsatz in einem Reaktor (POX-Reaktor) bei Temperaturen zwischen 1300 und 1500°C und Drücken bis zu 150bar mit Wasserdampf und einem Oxidationsmittel zu einem Syntheserohgas umgesetzt, das zu großen Teilen aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser besteht. Die für die Reaktion erforderliche Wärme wird durch unvollständige (partielle) Oxidation der im Einsatz befindlichen Kohlenwasserstoffe erzeugt. Hierfür wird dem POX-Reaktor Sauerstoff in einer Menge zugeführt, die für eine vollständige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe nicht ausreichend ist.

Bei der Partiellen Oxidation entstehen neben gasförmigen Komponenten auch Feststoffe wie Ruß und Asche bzw. Schlacke, die aus dem Syntheserohgas entfernt werden müssen, bevor dieses weiter behandelt werden kann. Das mit einer Temperatur von mehr als 1300°C aus dem POX-Reaktor austretende Syntheserohgas wird zunächst abgekühlt und anschließend einer Wasserwäsche unterzogen. Erfolgt die Abkühlung des Syntheserohgases in direktem Kontakt mit Wasser (Quenchen), so wird bereits in diesem Verfahrensschritt ein Großteil der Feststoffe aus dem Syntheserohgas ausgewaschen und geht in das zum Quenchen verwendete Wasser über. In der Wasserwäsche erfolgt eine Feinreinigung, bei der der Feststoffgehalt des Syntheserohgases typischerweise auf ca. 1 mg/m^3 reduziert wird.

Der aus dem Syntheserohgas entfernte Ruß stellt einen wertvollen Rohstoff dar, weshalb er aus dem durch Quenchen und/oder Wasserwäsche erzeugten Abwasser abgetrennt und einer stofflichen und/oder energetischen Nutzung zugeführt wird. Sinnvollerweise wird der Ruß als Einsatz in den POX-Reaktor zurückgeführt und dort zu Kohlenmonoxid umgesetzt. Die für die Rußabtrennung aus dem Abwasser anfallenden Kosten beeinflussen entscheidend die Wirtschaftlichkeit des gesamten Partialoxidationsprozesses.

Um den bei der Partiellen Oxidation anfallenden Ruß stofflich zu nutzen, wird nach dem Stand der Technik das mit Ruß beladene Abwasser mit Naphtha zu einer Dispersion vermischt. Der Ruß, der von Naphtha wesentlich besser benetzt wird als von Wasser, geht dabei nahezu vollständig in die Naphthaphase über. Die Dispersion wird anschließend in einen Dekanter eingeleitet, in der es sich in eine Ruß enthaltende Naphthafraktion und eine weitgehend rußfreie Wasserfraktion trennt. Die Ruß enthaltende Naphthafraktion wird aus dem Dekanter abgezogen und als Einsatz in den POX-Reaktor zurückgeführt, während die weitgehend rußfreie Wasserfraktion zum größten Teil in den Quenchwasserkreislauf zurückgeleitet wird; ein kleiner Teil wird an eine Abwasseraufbereitungsanlage abgegeben.

Die Partielle Oxidation eignet sich zur Verwertung von kohlenwasserstoffreichen Abfall- oder Reststoffen, deren stoffliche Nutzung auf andere Art nicht oder nur mit großem Aufwand möglich ist, und die daher kostengünstig bezogen werden können. Als Beispiel für einen kostengünstigen Stoff, der sich für die Synthesegaserzeugung mittels

Partieller Oxidation eignet, sei hier ein Restgas aus der Ölschieferaufbereitung genannt. Der Ölschiefer wird in einem Retorte-Prozess pyrolysiert, wobei kohlenwasserstoffreiche Pyrolysegase entstehen, die anschließend abgekühlt werden. Dabei wird eine aus Kohlenwasserstoffen bestehende Flüssigphase abgeschieden, die ein synthetisches Rohöl darstellt. Übrig bleibt ein Retorte-Restgas, das zu einem Großteil aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (im Wesentlichen C_1 bis C_{10}) besteht, daneben aber auch Verunreinigungen wie z. B. Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxidsulfid oder Stickstoff enthält. Bei der Verdichtung eines solchen Retorte-Restgases auf den für eine Partielle Oxidation erforderlichen Druck kondensieren höher siedende Kohlenwasserstoffe aus, so dass ein vorwiegend aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen (C_4 bis C_{10}) bestehendes Prozesskondensat sowie eine Gasphase entstehen, in der der überwiegende Teil der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe enthalten ist. Nach dem Stand der Technik wird das Prozesskondensat gemeinsam mit der Gasphase in den POX-Reaktor eingeleitet, um dort umgesetzt zu werden. Das Retorte-Restgas ist im Vergleich zu Naphtha wesentlich kostengünstiger, so dass sich die Rußrückgewinnung mit Hilfe von Naphtha negativ auf die Wirtschaftlichkeit der Synthesegaserzeugung auswirken würde.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung der eingangs beschriebenen Art anzugeben, die geeignet sind, die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Diese Aufgabe wird verfahrensseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass zumindest ein Teil des Prozesskondensats mit dem rußhaltigen Abwasser vermischt wird, um Ruß aufzunehmen und aus dem Abwasser abzutrennen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Menge des für die Rußabtrennung benötigten Naphthas im Vergleich zum Stand der Technik zumindest reduziert werden; günstigstenfalls ist es möglich, vollständig auf den Einsatz von teurem Naphtha zu verzichten. Die Höhe der Naphtha-Einsparung hängt dabei von der Menge und der Qualität des Prozesskondensats ab. Weist beispielsweise das Prozesskondensat eine chemische Zusammensetzung auf, die der von Naphtha entspricht, und fällt es in einer für die Rußabtrennung ausreichenden Menge an, kann Naphtha vollständig durch Prozesskondensat ersetzt werden. Falls die chemische Zusammensetzung des Prozesskondensats von der von Naphtha so stark abweicht, dass es alleine nicht für

die Rußabtrennung verwendbar ist, kann eine Mischung aus Prozesskondensat und Naphtha eingesetzt werden, was einen lediglich eingeschränkten Naphthabedarf zur Folge hat. Vorzugsweise wird nicht für die Rußabtrennung eingesetztes Prozesskondensat direkt dem POX-Reaktor als Einsatz zugeführt.

Sinnvollerweise wird das mit Ruß beladene Prozesskondensat bzw. die rußbeladene, aus Prozesskondensat und Naphtha gebildete Kohlenwasserstofffraktion zurückgeführt und als Einsatz in den POX-Reaktor eingeleitet, wodurch eine weitgehend vollständige Nutzung des höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisches erreicht wird.

Besonders geeignet für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Prozesskondensate, die im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen bestehen und bei atmosphärischem Druck einen Siedebereich zwischen 35°C und 180°C aufweisen. Derartige Zusammensetzungen finden sich in Prozesskondensaten, die bei der Verdichtung von bei der Ölschieferaufbereitung anfallendem Retorte-Restgasen entstehen. Es wird daher vorgeschlagen, dass als höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltendes Stoffgemisch ein Retorte-Restgas eingesetzt und das aus diesem gewonnene Prozesskondensat als Medium für die Abtrennung von Ruß aus rußhaltigem Abwasser verwendet wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas aus einem höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisch, mit einem Reaktor zur Durchführung einer Partiellen Oxidation (POX-Reaktor), einem stromaufwärts des POX-Reaktors angeordneten Verdichter zur Verdichtung des höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisches, einem stromabwärts des Verdichters angeordneten Abscheider zur Abscheidung von bei der Verdichtung anfallendem Prozesskondensat, sowie einem stromabwärts des POX-Reaktors angeordneten Dekanter zur Abtrennung von Ruß aus rußbeladenem Abwasser.

Die gestellte Aufgabe wird vorrichtungsseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Abscheider mit dem Dekanter derart verbunden ist, dass Prozesskondensat mit rußbeladenem Abwasser gemischt und in den Dekanter eingeleitet werden kann.

Um Ruß und Kohlenwasserstoffe aus dem Dekanter stofflich nutzen zu können, ist der Dekanter vorzugsweise mit dem POX-Reaktor so verbunden, dass eine rußbeladene Kohlenwasserstofffraktion aus dem Dekanter in den POX-Reaktor eingeleitet werden kann.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines in der **Figur 1** schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Die Figur 1 zeigt einen Ausschnitt aus einer Einrichtung, in der aus einem Retorte-Restgas mit Hilfe eines POX-Reaktors Synthesegas erzeugt wird.

Über Leitung 1 wird ein höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltendes Retorte-Restgas dem Verdichter V zugeleitet, wo es auf einen Druck verdichtet wird, der ausreichend hoch ist, um es in den POX-Reaktor P einleiten zu können. Dem Verdichter V ist ein Abscheider A nachgeschaltet, in den der verdichtete Stoffstrom 2 eingeleitet wird, um bei der Verdichtung auskondensierte Komponenten, bei denen es sich vorwiegend um höher siedende Kohlenwasserstoffe handelt, als Prozesskondensat abzuscheiden, so dass ein weitgehend aus niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen bestehender Gasstrom 3 dem POX-Reaktor P als Einsatz zugeführt werden kann, um gemeinsam mit Wasserdampf 4 und Sauerstoff 5 zu Synthesegas umgesetzt zu werden. Das über Leitung 6 aus dem POX-Reaktor P mit einer Temperatur von typischerweise mehr als 1300°C abgezogene Syntheserohgas wird in der Quencheinrichtung Q durch Wasser abgekühlt, wobei gleichzeitig der größte Teil an mitgeführten Ruß- und Aschepartikeln ausgewaschen und in einen ersten Abwasserstrom 7 überführt wird. Zur Feinreinigung wird das lediglich grob gereinigte Syntheserohgas 8 aus der Quencheinrichtung Q in die Wasserwäsche W weitergeleitet, in der verbliebene Ruß- und Aschepartikel mittels Frischwassers 12 aus dem Gas entfernt werden, so dass ein gewaschener, weitgehend ruß- und aschefreier Syntheserohgasstrom 9 sowie ein mit geringen Ruß- und Aschemengen beladener zweiter Abwasserstrom 10 entstehen. Während der mit Rußspuren beladene Abwasserstrom 10 in der Quencheinrichtung Q als Quenchwasser dient, wird der Syntheserohgasstrom 9, der vorwiegend aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht, in der Trenneinrichtung T zum Synthesegas 11 aufbereitet. Zur Abtrennung des Rußes wird der erste Abwasserstrom 7 mit Prozesskondensat 13, das aus dem Abscheider A zugeführt wird, zu einer Dispersion 14 vermischt, die

anschließend in den Dekanter D eingeleitet wird, wo sie sich in rußbeladenes Prozesskondensat 15 und eine weitgehend rußfreie Wasserfraktion 16 trennt. Das rußbeladene Prozesskondensat 15 wird aus dem Dekanter abgezogen und als Einsatz in den POX-Reaktor P zurückgeführt, während die weitgehend rußfreie Wasserfraktion 16 an eine Abwasseraufbereitungsanlage (nicht dargestellt) abgegeben wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas (11) aus einem höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisch (1), das dabei verdichtet (V) und in ein vorwiegend aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestehendes Prozesskondensat (13) sowie einen verdichteten Gasstrom (2) getrennt wird, der überwiegend aus niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen besteht und nachfolgend in einem Reaktor (POX-Reaktor) (P) durch Partielle Oxidation umgesetzt wird, wobei ein rußhaltig aus dem POX-Reaktor abströmendes Syntheserohgas (6) einer Wasserwäsche (Q) unterzogen wird, bei der ein rußhaltiges Abwasser (7) entsteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest ein Teil des Prozesskondensats (13) mit dem rußhaltigen Abwasser (7) vermischt wird, um Ruß aufzunehmen und aus dem Abwasser (7) abzutrennen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mit Ruß beladene Prozesskondensat (15) zurückgeführt und als Einsatz in den POX-Reaktor (P) eingeleitet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Prozesskondensat (13) im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen bestehet und bei atmosphärischem Druck einen Siedebereich zwischen 35°C und 180°C aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisch (1) um ein Retorte-Restgas aus der Ölschieferaufbereitung handelt.

5. Vorrichtung zur Gewinnung von Synthesegas (11) aus einem höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisch (1), mit einem Reaktor (P) zur Durchführung einer Partiellen Oxidation (POX-Reaktor), einem stromaufwärts des POX-Reaktors angeordneten Verdichter (V) zur Verdichtung des höher siedende Kohlenwasserstoffe enthaltenden Stoffgemisches (1), einem stromabwärts des Verdichters (V) angeordneten Abscheider (A) zur Abscheidung von bei der Verdichtung anfallendem Prozesskondensat (13) sowie einem stromabwärts des POX-Reaktors (P) angeordneten Dekanter (D) zur Abtrennung von Ruß aus rußbeladenem Abwasser (7), **dadurch gekennzeichnet**, dass der Abscheider (A) mit dem Dekanter (D) derart verbunden ist, dass Prozesskondensat (13) mit

rußbeladenem Abwasser (7) gemischt und in den Dekanter (D) eingeleitet werden kann.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dekanter (D) mit dem POX-Reaktor (P) derart verbunden ist, dass eine rußbeladene Kohlenwasserstofffraktion (15) aus dem Dekanter (D) in den POX-Reaktor (P) eingeleitet werden kann.

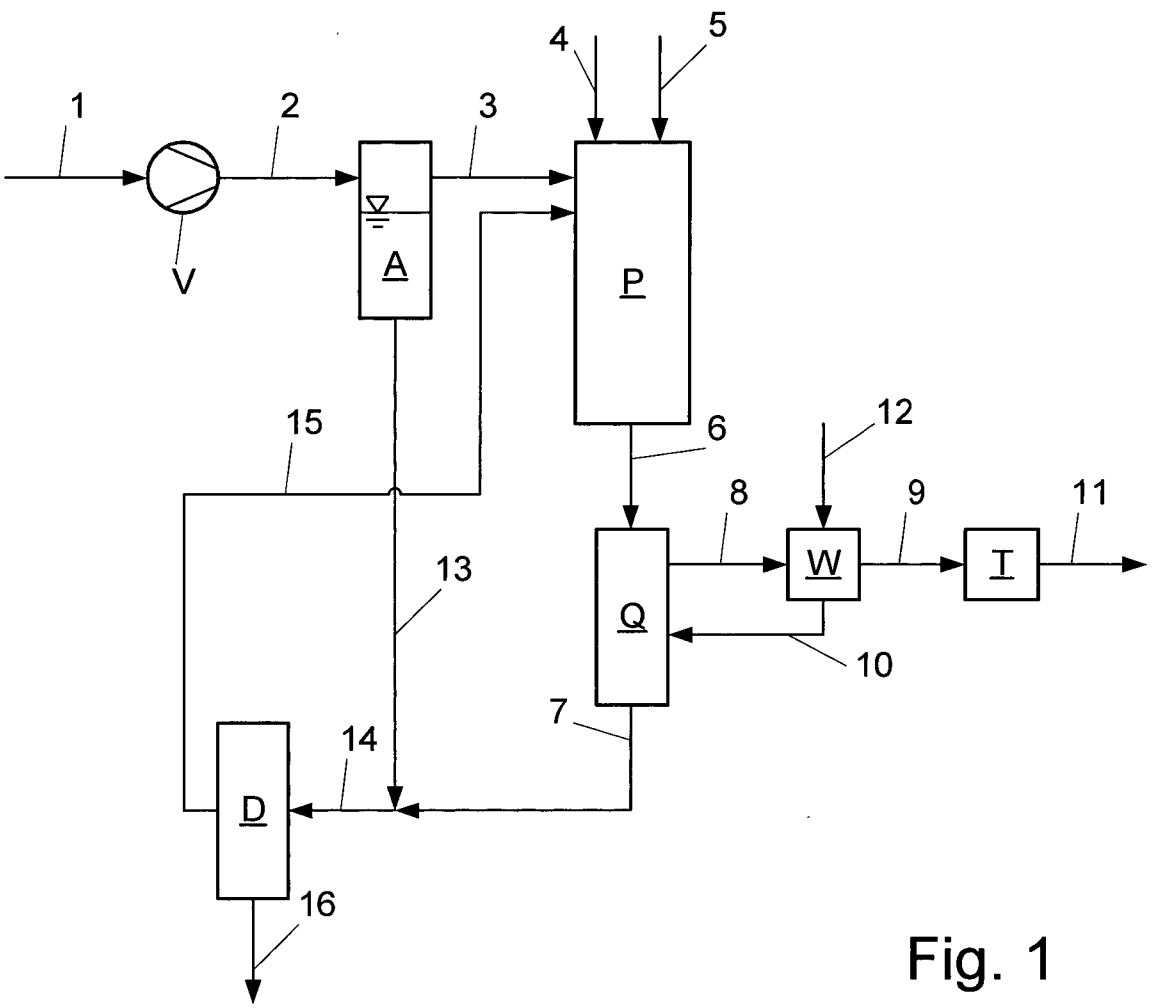


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/36 C01B3/52 C10K1/10 C10K3/00 C10B53/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C10K C10B

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 practicable, 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.
Y	US 4 205 963 A (ESTABROOK LAWRENCE E [US] ET AL) 3 June 1980 (1980-06-03) column 4, lines 16-20 column 2, lines 55-63 column 12, lines 4-24 column 13, lines 24-28, 35-37, 45-48; figure 2 column 7, lines 29-44	1-6
Y	US 2011/068050 A1 (WANG SHOUFENG [CN] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraphs [0046], [0059]; figure 1	1-6
Y	US 4 315 834 A (VAN DERAERSCHOT RAYMOND K A) 16 February 1982 (1982-02-16) column 3, lines 37-45 column 4, lines 44-47	1-6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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
25 February 2014	04/03/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Galleiske, Anke

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003258

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 665 980 A (CARKEEK CHARLES R) 12 January 1954 (1954-01-12) column 2, lines 35-38, 51-55 -----	1-6

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/003258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4205963 A	03-06-1980	NONE	
US 2011068050 A1	24-03-2011	CA 2549819 A1	09-06-2005
		CN 1621493 A	01-06-2005
		US 2011068050 A1	24-03-2011
		WO 2005052089 A1	09-06-2005
US 4315834 A	16-02-1982	BE 871567 A1	26-04-1979
		DE 2834712 A1	03-05-1979
		DK 487378 A	03-05-1979
		FI 783330 A	03-05-1979
		GB 1579070 A	12-11-1980
		GR 71735 A1	22-06-1983
		IE 47465 B1	21-03-1984
		IN 149655 A1	06-03-1982
		JP S5481195 A	28-06-1979
		NL 7810870 A	04-05-1979
		NO 783678 A	03-05-1979
		PT 68657 A	01-11-1978
		SE 7811309 A	03-05-1979
		US 4315834 A	16-02-1982
US 2665980 A	12-01-1954	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/003258

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B3/36 C01B3/52 C10K1/10 C10K3/00 C10B53/06
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C10K C10B

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.
Y	US 4 205 963 A (ESTABROOK LAWRENCE E [US] ET AL) 3. Juni 1980 (1980-06-03) Spalte 4, Zeilen 16-20 Spalte 2, Zeilen 55-63 Spalte 12, Zeilen 4-24 Spalte 13, Zeilen 24-28, 35-37, 45-48; Abbildung 2 Spalte 7, Zeilen 29-44 -----	1-6
Y	US 2011/068050 A1 (WANG SHOUFENG [CN] ET AL) 24. März 2011 (2011-03-24) Absätze [0046], [0059]; Abbildung 1 -----	1-6
Y	US 4 315 834 A (VAN DERAERSCHOT RAYMOND K A) 16. Februar 1982 (1982-02-16) Spalte 3, Zeilen 37-45 Spalte 4, Zeilen 44-47 -----	1-6

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
25. Februar 2014	04/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Galleiske, Anke

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/003258

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2 665 980 A (CARKEEK CHARLES R) 12. Januar 1954 (1954-01-12) Spalte 2, Zeilen 35-38, 51-55 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/003258

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4205963 A	03-06-1980	KEINE	
US 2011068050 A1	24-03-2011	CA 2549819 A1	09-06-2005
		CN 1621493 A	01-06-2005
		US 2011068050 A1	24-03-2011
		WO 2005052089 A1	09-06-2005
US 4315834 A	16-02-1982	BE 871567 A1	26-04-1979
		DE 2834712 A1	03-05-1979
		DK 487378 A	03-05-1979
		FI 783330 A	03-05-1979
		GB 1579070 A	12-11-1980
		GR 71735 A1	22-06-1983
		IE 47465 B1	21-03-1984
		IN 149655 A1	06-03-1982
		JP S5481195 A	28-06-1979
		NL 7810870 A	04-05-1979
		NO 783678 A	03-05-1979
		PT 68657 A	01-11-1978
		SE 7811309 A	03-05-1979
		US 4315834 A	16-02-1982
US 2665980 A	12-01-1954	KEINE	