

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508251

(P2005-508251A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 20/28	B O 1 J 20/28	4 G O 6 6
B O 1 J 20/06	B O 1 J 20/28	Z
	B O 1 J 20/06	A
	B O 1 J 20/06	C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2003-542299 (P2003-542299)	(71) 出願人	504179510
(86) (22) 出願日	平成14年11月6日 (2002.11.6)		アイピーシー プロセス センター ゲー
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月10日 (2004.5.10)		ムベーパー アンド コー
(86) 国際出願番号	PCT/DE2002/004158		ドイツ連邦共和国 ドレスデン O 1 2 7
(87) 国際公開番号	W02003/040259		7 グリュナエル ヴェーク 2 6
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)	(71) 出願人	598080163
(31) 優先権主張番号	101 55 643.8		フラウンホッフアーゲゼルシャフト ツ
(32) 優先日	平成13年11月8日 (2001.11.8)		ァー フェーデルング デア アングバン
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		テン フォルシュング エー ファー
			ドイツ連邦共和国 D-8 0 6 3 6 ミュ
			ンヘン レオンロードシュトラッセ 5 4
		(74) 代理人	100082670
			弁理士 西脇 民雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス混合物に含まれる成分を分離するための多孔性中空ボディ

(57) 【要約】

本発明は、ガス混合物に含まれる成分を分離するためのボディに関する。該ガス混合物は、例えば、天然ガスや排出ガス等の、炭化水素を含む粗製ガスであってもよい。所期の目的によれば、本発明に係るボディは長期間にわたってほぼ一定の性能でガス混合物から成分を分離できることを意図する。本発明に係るボディは、分離において活性であり且つ多孔性殻部から形成された領域を有する。多孔性殻部を有するこれらのボディは装置に用いることができ、バルク状のこれらのボディの集合体によって形成された少なくとも一つの床が容器内に存在するとともに、不要成分が分離されるようガス混合物がこの床を通過する。この発明は、特に、ガス混合物から硫黄化合物を分離することに有利に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス混合物に含まれる成分を分離するためのボディにおいて、分離において活性を有する、前記ボディの領域は多孔性殻部から形成されていることを特徴とする、分離ボディ。

【請求項 2】

前記殻部は、分離において不活性である少なくとも一つの空洞または少なくとも一つのコアの全方位を囲んでいることを特徴とする請求項 1 記載のボディ。

【請求項 3】

前記ボディの外表面は、球状に湾曲していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のボディ。 10

【請求項 4】

前記殻部は、金属酸化物または金属酸化物の混合物から形成され、或いは該金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 5】

前記殻部は、炭酸塩から形成され、或いは該炭酸塩を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 6】

前記殻部は、分子篩を形成することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のボディ。 20

【請求項 7】

前記殻部は、ゼオライトから形成され、或いはゼオライトを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 と 6 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 8】

前記殻部は、8 mm の最大厚さを有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 9】

前記殻部は、ZnO から形成され、或いは少なくとも ZnO を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 10】

最大で 10 質量 % の SiO₂ が追加的に存在することを特徴とする請求項 9 記載のボディ。 30

【請求項 11】

前記殻部は、BaCO₃ から形成され、或いは、BaCO₃ を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 と 5 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 12】

1 から 15 mm の間の範囲の外径を有することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のボディ。

【請求項 13】

ガス混合物に含まれる成分を分離するための装置において、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のボディを用いて、バルク状のボディの集合体により形成され分離のために前記ガス混合物が通過する少なくとも一つの床が、容器内に存在することを特徴とする、ボディを使用するガス混合物に含まれる成分を分離するための装置。 40

【請求項 14】

少なくとも二つの容器が並行に配置され、前記ガス混合物は各場合、交互に前記容器のうち少なくとも一つを通過することを特徴とする請求項 13 に記載の装置。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のボディを使用する、ガス混合物に含まれる成分を分離するための装置において、 50

前記ボディは、前記ガス混合物が通過する、流動床、流体床または移動床を形成することを特徴とするガス混合物に含まれる成分を分離するための装置。

【請求項 16】

前記ボディを再生するため前記ガス混合物の代替として水分含有流動体を前記（複数の）床に通過させることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の装置。

【請求項 17】

ボディによって形成された複数の床が一つの容器に存在することを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれかに記載の装置。

【請求項 18】

異なる外径を有するボディが前記複数の床に存在することを特徴とする請求項 13 乃至 17 のいずれかに記載の装置。 10

【請求項 19】

前記（複数の）床は加熱可能であることを特徴とする請求項 13 乃至 18 のいずれかに記載の装置。

【請求項 20】

触媒活性物質が前記（複数の）床に存在することを特徴とする請求項 13 乃至 19 に記載の装置。

【請求項 21】

前記触媒活性物質は、前記（複数の）床に含まれるボディの表面に適用されていることを特徴とする請求項 20 に記載の装置。 20

【請求項 22】

炭化水素を含む粗製ガスを浄化するために請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のボディを使用する方法。

【請求項 23】

硫黄化合物を分離するために請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のボディを使用する方法。

【請求項 24】

窒素または窒素酸化物を分離するために請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のボディを使用する方法。

【請求項 25】

圧力変動吸着法における請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のボディを使用する方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス混合物に含まれる成分を分離するためのボディに関する。

【背景技術】

【0002】

各種の成分を分離するための様々な解決方法が知られている。それに伴い、元素形態や化合物の形態にある、分離される特定の成分に対して、異なる化学反応、或いは物理的效果でさえ、活用されている。 40

【0003】

多くの場合、この種のガス混合物は固形物質を用いることによって浄化され、その場合、収着によって分離がなされる。この場合、使用される物質の有効表面積は、それぞれの場合においてより高い分離能力を確保する役割を果たす。そのような表面積は、幾何学的な構造によって増加させたり、またとりわけ、気孔率によって物質の比表面積を増加させたりすることが可能であることが知られている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、気孔率と機械的強度とは正に相反しており、結果的には気孔率の方に制限 50

が生じてしまう。また、強度増大結合剤は分離特性に対して悪影響を与えることから、該結合剤の使用にも制限が生ずる。

【0005】

従来、これに対応して適合した物質、おもに顆粒状で非常に幅広い粒度の化合物が、成分を分離するために使用されている。また、しばしば、対応して焼結することによって適切な気孔率が設定されてきた。

【0006】

浄化され、或いはそこから成分が除去されるガス混合物は、次に、バルク状の顆粒の集合体から形成された固定床を通過させられ、被分離成分は、それぞれの場合において収着によって除去される。この場合の床はガス流に対して絞り領域を成し、これにより粒度と床の寸法とによって影響を受ける背圧が、床の入側において観察される。これは、ガスを送るために多大な動力を必要とすることになる。また、多孔形状で使用する物質は機械的強度が低下するので、摩耗が生じてガスの流れを妨げるので、この影響は、床の耐用年数を大幅に制限してしまう場合がある。結果として、床を比較的短期間おきに交換しなければならない。

10

【0007】

分離に適した物質は、どのようなものであっても、その有効表面積や質量によって実質的に影響を受け、限られた分離能力や飽和範囲を有し、そして故に完全に利用することは一般的に不可能であることが知られている。

【0008】

さらに、分離が行われている際は、長期間にわたって略一定の分離性能が確保されることが望ましい。これはすなわち、単位時間当たりほぼ一定量（質量）の成分を分離すること意味する。この場合、既知の解決方法は重大な欠陥を有する。それは、既知の解決方法においては、その利用の過程において分離能力が落下し、この影響は飽和限界に達する遥か以前に生じるからである。ユーザーは、処理されたガスの純度が低下すること、或いは有効耐用年数が短くなることとのいずれかを許容しなくてはならなくなる。後者は、一般的に短い間隔で分離・再生サイクルを行わなくてはならないことを意味し、これには当然に据付費と運転費用が増大することを伴う。

20

【0009】

そこで、本発明の目的は、長期間にわたってほぼ一定の性能でガス混合物から成分を分離させることのできる解決方法を提案することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、上記目的は請求項1に従って形成されたボディによって達成される。これらのボディは、独立請求項13に記載の装置に使用することができ、独立請求項21乃至24に記載されたように使用することができる。

【0011】

従属項に記載の特徴によって好適な構成や改良を達成することができる。

【発明の効果】

【0012】

該ガス混合物は、例えば、天然ガスや排出ガス等の、炭化水素を含む粗製ガスであってもよい。上述の方法によって、ガス混合物に対して負の特性を伴わずに、以後の用途及び処理に使用できるようにし、或いは、有害な成分を含有しないガスを周囲に排出するために、この種のガス混合物に含まれる有害な成分、例えば化合物の形態も含め、硫黄等を除去することができる。

40

【0013】

また、窒素や窒素酸化物を分離することによって、燃焼に対する適合性を向上させるか、または、ほとんど窒素酸化物を含まない排気ガスを周囲へ確実に排出することが可能となる。

【0014】

50

さらに、リン、ハロゲンや、その化合物を分離することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明によれば、分離の際に活性な領域を、多孔性殻部の形状に設計したボディは、ガス混合物から特定の成分を分離するために使用される。

【0016】

この殻部は、分離の際に不活性である少なくとも一つの空洞または少なくとも一つのコアの全方位を囲み、これによってクローズドボディが形成されている。ここで、空洞という用語は、個々の微細孔を含むことを意図していない。

【0017】

このボディは、特に好ましくは、球状に湾曲しており、従って中空球体として設計されていてもよい。この種の球形は、大きな表面積を有する球面形状であることから有利であるのみならず、分離の際にそのようなボディから形成された床にガス混合物を通過させた場合に、良好な液体の動的条件を提供することとなる。後者の場合は、この種の床の入側において背圧を対応して減少することができるためである。

【0018】

こうした特性に加え、特定の形状によって、より少ない集合体において機械的強度を向上することもできる。

【0019】

本発明に係るボディは、適切である場合には、中空シリンダとすることもできる。

【0020】

驚くべきことに、最大で上限が5mm、好ましくは2mm未満の、相応する限られた厚さを有する殻部形状とすることによっても、長期の使用可能期間にわたってほぼ一定の分離性能を確保することができるとともに、この飽和性能は、少なくとも飽和限界に至るまで確保される。従って、分離の質を向上させることが可能であり、その結果、処理されたガスの純度レベルもまた、一定に保つことができ、さらには、運転費用を減少させることができる。

【0021】

本発明に係るボディは、少なくとも、飽和限界に近いローディングレベルに至るまで、ガスの純度が著しく影響を受けることなく分離に使用することができる。

【0022】

球体状のボディは、それ自体既知の方法によって形成することができる。分離される特定の成分に対して好適な物質を実質的に含む粉体は、球状コアに分散液／懸濁液として適用され、乾燥後、焼結される。コアは、分離の際に不活性である物質から構成することができるが、その場合、焼結の際の熱膨張や熱収縮の観点から殻部のひび割れの発生を可能な限り防止するために、その物質の熱的特性を考慮すべきである。また、コアは、例えば予め発泡されたポリスチレン等の、700℃以下の温度で確実に放出可能な有機材料から構成されてもよい。そのため、これらの場合、ボディは中空球体の形状となっている。

【0023】

球体状のボディの場合、殻部の厚さに対する外径の比率は、2：1から10：1の範囲内であるべきであり、低い方の比率は、ボディの外径が小さい場合に好ましい。可能な限り、殻部の厚さは3mm以下とすべきで、8mmの上限を超えるべきではない。

【0024】

殻部の機械的強度と気孔率は、使用される粉体によって影響され、特にその粒度や、該当する場合、殻部に残留する添加物や、焼結条件によって、影響される。機械的強度は、可能である最大の気孔率と正に十分に相まって達成されるような方法で焼結を行うべきである。

【0025】

本発明に係るボディの寸法（外径）と質量は、気孔率を一定に保ちつつ、特定の用途に応じて変更してもよい。

10

20

30

40

50

【0026】

例えば SiO_2 等の、それ自体既知の焼結助剤を粉体に添加することができる。 SiO_2 の量は、質量10%未満とすべきであり、好ましくは質量5%未満である。

【0027】

殻部は、種々の物質から形成してもよい。殻部は、金属酸化物や金属酸化物の混合物から形成されてもよく、その場合、二価金属の酸化物が好ましい。二価金属の酸化物（例えば、 Cu 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn ）を使用することによって、例えば、硫化水素の形態にある硫黄を、化学変化によって天然ガス等のガス混合物から分離することができる。

【0028】

例えば、 ZnO は H_2S に反応し、 ZnS と H_2O を生成する。 ZnS は H_2S よりも化学的に安定しているので、固体状でボディに保持することができる。 10

【0029】

所定の時間間隔、可能であれば飽和限界に達する前に行う再生運転中において、 ZnS は H_2O と反応して硫酸を生成するとともに、同時に ZnO が再び殻部に形成され、 ZnO はさらなる分離に使用することができる。

【0030】

とりわけガス混合物中に比較的高濃度で存在する H_2S を分離する場合、実質的に ZnO で形成された殻部を有するボディに加えて、 Al_2O_3 で形成されたボディを触媒として使用することも可能である。この場合、 Al_2O_3 は、この種のボディの殻部を同様に形成するようにしてもよい。その結果、この触媒と ZnO のボディでもって、 SO_2 と $2\text{H}_2\text{S}$ とが触媒反応することによって 3S と $2\text{H}_2\text{O}$ とを生成する、クラウス法として知られている方法を行うことができる。 20

【0031】

硫黄化合物を分離するため、それ自体同様に既知である特定のゼオライトを使用することも可能である。

【0032】

例えば米国特許 6, 197, 092 に記載されているように、ゼオライトは、窒素を分離するために、分子篩として知られている形状で使用することができる。この場合、同様に上記文献にて記載されている圧力変動吸着 (Pressure Swing Adsorption-PSA) 法によって有利に使用することができる。 30

【0033】

また、この種の分子篩は、リン、ハロゲンや、その化合物を分離するために使用することもできる。

【0034】

例えば排気ガス流から、窒素酸化物を分離する場合、殻部物質として、 NO_2 と反応して BaO を生成する BaCO_3 を使用することも可能である。この場合もまた、再生が可能である。その場合、生成された BaO は加熱され (T 約 450°C)、そして炭素化合物 (例えば、 CO_2) によって再び BaCO_3 を生成することができる。

【0035】

また一方、他の元素や化合物を分離するため、他の炭酸塩を使用することも可能である。 40

【0036】

再生と、そして分離もまた、主に高温の使用を伴うため、本発明に係るボディは、実質的に殻部から形成され質量が小さく、必要とされる熱エネルギーを低減でき、有益な効果を有する。もちろん、分離に使用される物質に必要とされる材料の量も、また少ない。この場合、ほぼ同じ分量の当該物質をガス混合物から取り出して、質量の小さい物質によって当該物質を分離することができる。

【0037】

また一方、本発明に係るボディは、ガス乾燥にも使用することができ、そして、例えば、ガス/ガス混合物から水分や水蒸気を回収するようにしてもよい。

【0038】

本発明に係るボディは、少なくとも一つのいわゆる固定床が、バルク状のボディの集合体によって容器内に形成された装置内で使用することができ、分離を行うためにガス混合物を、該床を通過させる。また一方、とりわけ同一の気孔率に対して強度を増加させているため、ボディは流動床や流体床を形成してもよく、その場合、ガス混合物はその流量を増加して使用される。この種の床は、重力や機械的な動力によって移動するボディによって形成することも可能である。この場合のボディは、この種の床の、分離において活性である領域に対して連続的に供給され、被分離成分を含んだボディが床から排出され、再生へと供給され、そして再循環をすることが可能となっている。

【0039】

この場合、分離されるガス混合物はこの床を通過させられ、化学および／または物理的影響を受けることによって成分が保持される。これにより、この床或いは複数のこの種の床のカスケードから放出されるガスは、可能な限りこの成分を含まないようにしている。 10

【0040】

特定の成分を分離する床または複数の床におけるボディの飽和限界がそれにほぼ達している場合、再生を行う必要がある。これは、熱を供給することで行うことができ、すなわち、床および／または容器全体を加熱することで行うことができる。とりわけ ZnS が生成されている場合、水分を供給することによって再生を行うこともできる。この場合、 ZnS を ZnO へ変化させて戻すために、水蒸気、或いは代替的に水蒸気を含む流動体を、床に通過させることができる。

【0041】

ガス浄化／分離が継続的に行われるようにするためには、前述の容器を少なくとも二つ、同一設計で並行に配置し、交互に動作させると効果的である。これにより、ガス浄化／分離が容器のうちの一つにおいて行われ、他方、他の容器内のボディは再生される。この場合、再生に必要な時間は、少なくとも他方の容器において分離能力の大幅な減少とともに単位時間当りのローディングの減少が発生する時間より、短くすべきである。バルブを適切に切換えることによってガス流を対応する容器に通過させることができ、これによって該当する成分に対して一定の純度の流出ガス流を得ることができる。 20

【0042】

一方の容器から他方の容器への切換えは、オープンループの時間制御またはクローズドループの時間制御によって行うことができ、後者の場合、流出するガス流中の対応する成分の濃度が決定され、限界値を超えると、違う容器へのガス流の切換えが開始される。 30

【0043】

バルク状の集合体として一つまたはそれ以上の床を形成するボディは、床において少なくともほぼ等しい寸法／外径を有するようにしてもよい。異なった寸法を有するボディを、カスケードを形成する複数の床に用いてもよく、また、異なった寸法／外径を有するボディを、単一の床に使用する選択肢もある。

【0044】

しかしながら、いずれにしても、圧力低下を最小限とし、けれども、それでもなお、床における接触時間または滞留時間が、分離が十分に行われるようになるよう、流動するガス混合物の流動条件を変化させるべきである。 40

【0045】

本発明に係るボディは、結合剤を用いずに、床の中に非粘着性のバルク状の集合体の形態で存在すべきである。

【0046】

その上、触媒活性物質を床に追加して存在させて分離を促進、または分離を可能とさせ、そして反応時間および／または必要とされるエネルギーを減少させることも効果的であり、可能である。

【0047】

例えばプラチナ等の、この種の触媒活性物質をそのようなボディの表面に存在させてもよいし、その種のボディにそれをドーピングしてもよい。 50

【0048】

例えば、一酸化窒素は触媒酸化されて二酸化窒素を生成することができ、そして二酸化窒素は BaCO_3 との化学反応によって排気ガスから分離することができる。

【0049】

本発明を例として図面により説明する。詳細に、本発明に係るボディによって得られる、ガス混合物から硫化水素を分離するための継続的な分離能力を、本質的に比較可能なボディと比較することによって実証する。

【0050】

この場合において、第一に、比較例としての固形球体と、そして第二に、本発明に係るボディとしての中空球体とを形成した。

10

【0051】

いずれの場合も、 ZnO に 2 質量 % の SiO_2 を使用して球体を形成した。比較例の球体は、2.3 から 2.4 mm の間の外径を有し、本発明に係る中空球体は、約 2.9 mm の外径を有していた。本発明に係る中空球体の内径は約 1 mm であって、従って分離において活性である殻部は、約 0.9 mm の厚さを有していた。両方の種類のボディは同一の条件下で形成され、特に使用された出発パウダーや焼結に関しては同一の条件下で行われた。

【0052】

従って、約 78 % の同一の気孔率を設定することができた。比較例のボディのバルク密度は 0.85 g/ml であって、本発明に係るボディのそれは、 0.79 g/ml であった。本発明に係る中空ボディの固有破壊強度は 2.9 MPa であって、他方、固形球体は 1.99 MPa に達しただけであった。比較例のボディの比表面積は $41.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、本発明に係るボディのそれは $48.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

20

【0053】

いずれの場合においても、全質量が 870 g (比較例) と 1140 g (本発明) の、この種のボディのバルク状の集合体は、硫化水素を含む窒素雰囲気中にさらされた。 17.0 ml/min の流量の窒素と、 7.0 ml/min の硫化水素とを、大気圧より 1 バール高い圧力で継続的に供給した。

【0054】

温度は 400°C で一定に保った。ローディングは、時間の経過に伴って mg の単位で測定された。

30

【0055】

試験に関連づけられた最初の段階を経て、本発明に係るボディから形成されたバルク状の床の質量は、著しくより一定して上昇することを実証することができた。

【0056】

対照的に、ガス混合物からの硫化水素の分離状態を表す質量増加における上昇は、少なくとも最大分離能力の約 50 % に達した以降、すなわち、飽和限界に達する以前に、比較例の固体ボディの場合では著しく減少した。この故に、一定時間が経過した後、本発明に係る中空球体ボディが可能な量よりも遥かに少ない量の硫化水素しか分離できないとともに遥かに少ない量の ZnS しか化学的に変化することができないことになってしまう。

40

【0057】

両方の試験では、全質量 332 g/l の硫化水素を分離することができた。本発明に係る実施例では、この質量をたった 38 min 経過後に達成することができたが、他方、比較例のボディでは 57 min を必要とした。これもまた、分離作用が増大したことの証明となる。それはすなわち、単により迅速なだけではなく、より多い量で、ガス混合物から硫化水素を分離することができ、この方法で処理されたガス混合物の純度はより高い、ということである。

【0058】

比較例のボディと本発明に係るボディとの硫化水素の取込みのタイムカーブを比較すると、50 % に到達するまでが、比較例の場合は $v_1 = 10.3 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ であって本

50

発明に係る実施例の場合は $v_1 = 11.9 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ であり、且つこの 50% のレベルが到達され飽和までが $v_2 = 5.1 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ (比較例) であって、 $v_2 = 10.5 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ (本発明) であり、 v_2/v_1 比率は、0.5 が比較例のボディであって、0.88 が本発明に係るボディである。これも、より均一な分離が達成されたことのさらなる証明となる。

【0059】

従って、処理されたガスの純度が著しく低下することなく、より均一に、そして飽和限界により近くまで、分離を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

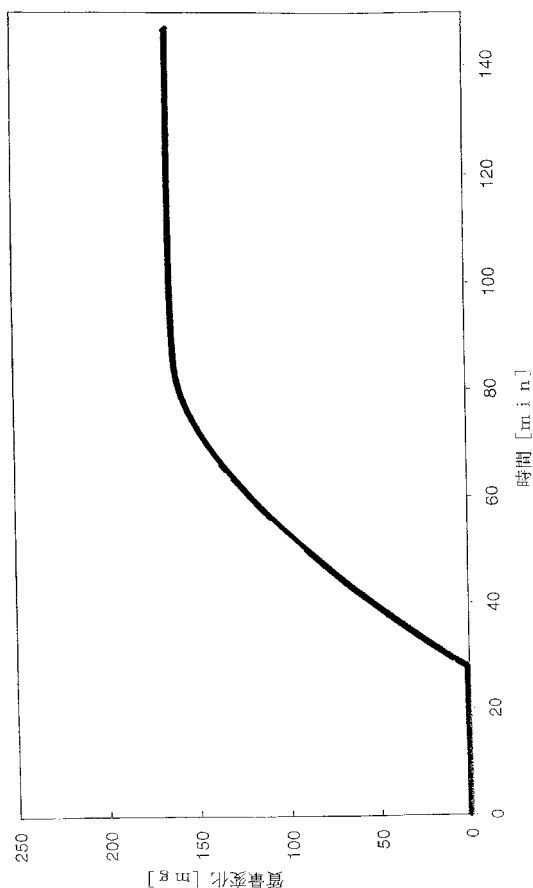
【0060】

図 1 は、比較例における分離能力のタイムカーブを表す図を示すものである。

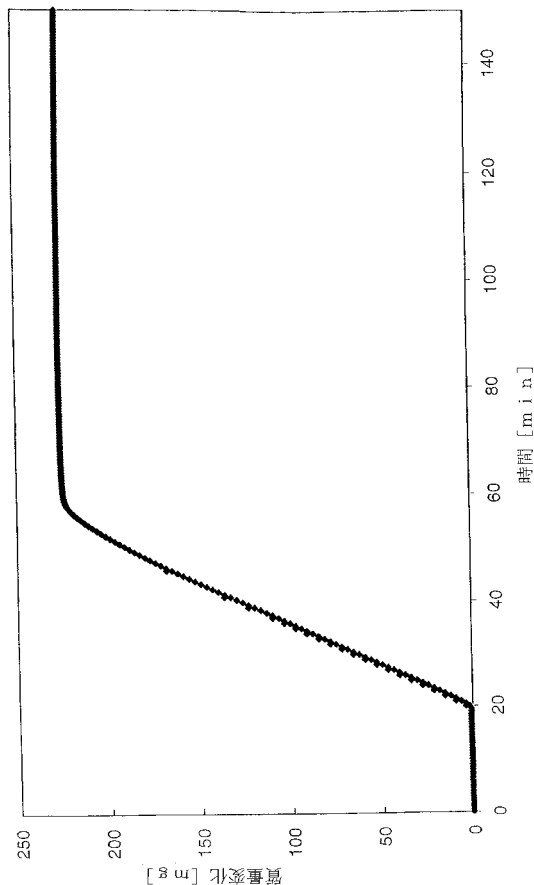
図 2 は、本発明に係るボディを使用して決定された分離能力のタイムカーブを表す図を示すものである。

10

【図 1】



【図 2】



【国際公開パンフレット】

(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 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040259 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C10B (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR:
Gostritzer Strasse 61-63, 01217 Dresden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04158
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 2002 (06.11.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 55 643.8 8. November 2001 (08.11.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): IPC PROCESS CENTER GMBH [DE/DE]; Grunser Weg 26, 01277 Dresden (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Loonrodsstrasse 54, 80636 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GL, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETSCHNEIDER, Frank [DE/DE]; An den Folgen 15, 01465 Liegau-Augustshaus (DE). VAN LOOKEREN, Constant [NL/NL]; N. Houdringelaan 20, NL-3277 BR Bithoven (NL). NEBELUNG, Manfred [DE/DE]; Prellersstrasse 4, 01309 Dresden (DE). KLEMM, Hagen [DE/DE]; Eigenheimstrasse 18B, 01217 Dresden (DE).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- 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.

(54) Title: BODY FOR ISOLATING A CONSTITUENT CONTAINED IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: KÖRPER FÜR DIE SEPARATION EINER IN EINEM GASGEMISCH ENTHALTENEN KOMPONENTE

(57) Abstract: The invention concerns a body for isolating a constituent contained in a gas mixture, the gas mixtures may be crude gases containing hydrocarbons such as natural gas, or exhaust gases. The invention is characterized in that the bodies used are designed to enable isolation of constituents of gas mixtures, for long periods of time, with approximately constant efficiency. Therefore, inventive body has, for achieving isolation, active zones in the form of a porous shell. Said bodies having a porous shell can be installed in a device, and, inside a container can be provided at least a bed formed by a supply of said bodies, through which the gas mixture passes to enable isolation of the unwanted constituent. The invention is particularly advantageous for isolating sulphur compounds contained in gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. Gemäß der gestellten Aufgabe sollen mit den erfindungsgemäßen Körpern Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können. Dabei weist der erfindungsgemäße Körper für die Separation aktive Bereiche, die aus einer porösen Schale gebildet sind, auf. Diese eine poröse Schale aufweisenden Körper können in einer Vorrichtung eingesetzt werden und innerhalb eines Behälters mindestens ein aus einer Schüttung dieser Körper gebildetes Bett vorhanden sein, durch das das Gasgemisch zur Separation der unerwünschten Komponente geführt wird. Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für die Separation von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen geeignet.



WO 03/040259 A2

Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch
enthaltenen Komponente

- 5 Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. So können in solchen Gasgemischen enthaltene schädliche Komponenten, wie z.B.
- 10 Schwefel auch in Form von Verbindungen entfernt werden, um das Gasgemisch bei der weiteren Nutzung und Verarbeitung frei von negativen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen oder von schädlichen Komponenten freies Gas an die Umwelt abzugeben.
- 15 Außerdem können auch Stickstoff oder Stickoxide separiert werden, um einmal die Verbrennungseignung zu verbessern oder nahezu stickstofffreie Abgase an die Umwelt abzugeben.
- 20 Des weiteren können auch Phosphor, Halogene oder deren Verbindungen separiert werden.
- 25 Für die Separation der unterschiedlichen Komponenten sind eine Vielzahl von Lösungen bekannt, wobei für die jeweilige zu separierende elementare oder als chemische Verbindung vorliegende Komponente unterschiedliche chemische Reaktionen oder auch physikalische Effekte ausgenutzt werden.
- 30 In vielen Fällen werden solche Gasgemische mittels fester Stoffe gereinigt, wobei die Separation durch Sorption erfolgt. Hierbei spielt die jeweils ausnutzbare Oberfläche des verwendeten Stoffes eine Rolle, um eine höhere Separationskapazität zu sichern. Bekanntermaßen läßt sich eine Oberflächenvergrößerung
- 35

durch die geometrische Gestaltung und insbesondere die spezifische Oberfläche eines Stoffes durch die Porosität beeinflussen.

5 Bekanntermaßen verhalten sich aber Porosität und mechanische Festigkeit genau entgegengesetzt, so dass bezüglich der Porosität Grenzen gesetzt sind. Auch der Verwendung von festigkeitserhöhenden Bindemitteln sind Grenzen gesetzt, da diese die Separationseigen-
10 schaften negativ beeinflussen.

Für die Separation von Komponenten werden bisher entsprechend geeignete Stoffe, überwiegend chemische Verbindungen als Granulat in den verschiedensten
15 Korngrößen eingesetzt und eine günstige Porosität, häufig durch entsprechende Sinterung eingestellt.

Das zu reinigende oder von einer Komponente zu befreiende Gasgemisch wird dann durch ein aus einer Schüttung des Granulates gebildetes Festbett geführt und die jeweilige zu separierende Komponente sorbiert. Das Bett bildet dabei für den Gasstrom eine Drosselstelle, so dass ein von der Korngröße und der Dimensionierung des Bettes beeinflusster Staudruck an der Eintrittseite zu verzeichnen ist. Dies erfordert
20 eine erhöhte Leistung für die Gasförderung. Infolge einer verringerten mechanischen Festigkeit des porösen verwendeten Stoffes tritt Abrieb auf, der die Gasströmung behindert und dieser Effekt die Nutzungsdauer eines Bettes stark begrenzen kann, so dass ein Austausch in relativ kurzen Zeitintervallen erforderlich
25 lich ist.

Bekanntermaßen weist jeder zur Separation geeignete Stoff, im wesentlichen von der nutzbaren Oberfläche und Masse beeinflusst eine begrenzte Separationskapa-
35

zität und einen Sättigungsbereich auf, so dass eine vollständige Nutzung in der Regel nicht erfolgen kann.

5 Bei der Separation ist es außerdem gewünscht über einen längeren Zeitraum eine annähernd gleichmäßige Separationsleistung zu gewährleisten. Dies bedeutet eine nahezu konstante Menge (Masse) der Komponente pro Zeit zu separieren. Hier weisen bekannte Lösungen jedoch starke Defizite auf, da im Laufe der Nutzung die Separationsleistung reduziert ist und dieser Effekt bereits lange vor Erreichen der Sättigungsgrenze auftritt. Ein Nutzer muss entweder einen verringerten Reinheitsgrad des behandelten Gases oder eine kürzere effektive Nutzungsdauer in Kauf nehmen. Letzteres bedeutet in der Regel, dass der Zyklus Separation - Regeneration in kürzeren Zeiträumen durchgeführt werden muss, was selbstverständlich mit erhöhten Anlagen- und Betriebskosten verbunden ist.

20 Es ist daher Aufgabe der Erfindung eine Lösung vorzuschlagen, mit der Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können.

25 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit gemäß Anspruch 1 ausgebildeten Körpern gelöst, die in einer Vorrichtung gemäß dem nebengeordneten Anspruch 13 einsetzbar und entsprechend der nebengeordneten Ansprüche 21 bis 30 verwendbar sind.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen können mit den in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmalen erreicht werden.

35 Erfindungsgemäß sollen Körper für die Separation be-

stimmter Komponenten aus Gasgemischen eingesetzt werden, deren für die Separation aktiver Bereich in Form einer porösen Schale ausgebildet ist.

5 Diese Schale kann mindestens einen Hohlraum oder mindestens einen für die Separation nicht aktiven Kern allseitig umschließen, so dass ein geschlossener Körper gebildet wird. Dabei sollen unter den Begriff Hohlraum nicht die einzelnen Poren fallen.

10 Dieser Körper ist besonders bevorzugt sphärisch gekrümmt und kann so auch als Hohlkugel ausgebildet sein. Dabei ist eine solche Kugelform nicht nur wegen der Kugelgeometrie mit großer Oberfläche vorteilhaft, sondern bietet auch strömungstechnisch günstige Verhältnisse, wenn ein Gasgemisch bei der Separation durch ein aus solchen Körpern gebildetes Bett geführt wird, da ein entsprechend reduzierter Staudruck an der Eintrittsseite eines solchen Bettes erreicht werden kann.

20 Neben diesen Eigenschaften kann auch formbedingt eine erhöhte mechanische Festigkeit bei geringerer Masse erreicht werden.

25 Die erfindungsgemäßen Körper können ggf. auch Hohlzylinder sein.

30 In überraschender Weise kann die Schalenform mit entsprechend begrenzter Dicke, bis maximal 5mm, bevorzugt kleiner 2 mm auch eine fast konstante Separationsleistung über einen großen nutzbaren Zeitraum sichern, wobei dies zumindest bis in die Nähe der Sättigungsgrenze gewährleistet ist. Dadurch können die Separationsqualität verbessert, demzufolge auch der Reinheitsgrad des behandelten Gases konstant gehalten

und außerdem die Betriebskosten reduziert werden.

5 Eine Nutzung der erfindungsgemäßen Körper für die Separation kann zumindest bis zu einer Beladung erfolgen, die in der Nähe der Sättigungsgrenze liegt, ohne dass die Gasreinheit wesentlich beeinflusst wird.

10 Körper in Kugelform können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden. Dabei wird ein Pulver, das im wesentlichen aus einem für die jeweilige zu separierende Komponente geeigneten Stoff besteht als Dispersion/Suspension auf einen kugelförmigen Kern aufgebracht und nach einem Trocknen einer Sinterung unterzogen. Der Kern kann aus einem für die Separation inaktiven Material bestehen, wobei jedoch das thermische Verhalten dieses Stoffes unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung und Schwindung beim Sintern beachtet werden sollte, um Rissbildungen der Schale möglichst zu vermeiden. Der Kern kann auch aus einem organischen Material, z.B. vorgeschäumtes Polystyrol bestehen, das bei Temperaturen unterhalb 20 700 ° C sicher ausgetrieben werden kann, so dass in diesen Fällen die Körper als Hohlkugeln vorliegen.

25 Bei Körpern in Kugelform sollte das Verhältnis Außendurchmesser zu Schalendicke im Bereich 2 zu 1 bis 10 zu 1 liegen, wobei die kleineren Verhältnisse bei kleinen Außendurchmessern der Körper zu bevorzugen sind. Die Schalendicke sollte möglichst nicht grösser als 3 mm sein, wobei eine Obergrenze von 8 mm nicht überschritten werden sollte. 30

35 Die mechanische Festigkeit und Porosität der Schale kann durch das verwendete Pulver, insbesondere dessen Korngröße, ggf. mit Zusätzen die in der Schale verbleiben und die Sinterbedingungen, beeinflusst werden.

den. Dabei sollte die Sinterung so durchgeführt werden, dass eine gerade ausreichende mechanische Festigkeit mit möglichst hoher Porosität erreicht werden.

5

Die äußeren Abmessungen (Außendurchmesser) und die Masse der erfindungsgemäßen Körper können, die jeweilige Applikation berücksichtigend variiert werden, wobei die Porosität konstant gehalten werden kann.

10

Dem Pulver können an sich bekannte Sinterhilfsmittel, z.B. SiO_2 zugegeben werden. Dabei sollte der Anteil von SiO_2 kleiner 10 Masse-%, bevorzugt kleiner 5 Masse-% sein.

15

Die Schale kann aus verschiedenen Stoffen gebildet werden. Sie kann aus Metalloxiden oder Metalloxidgemischen gebildet werden, wobei Oxide II-wertiger Metalle bevorzugt sind. So kann beispielsweise für die Separation von Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff mit Oxiden II-wertiger Metalle (z.B. Cu, Fe, Co, Ni, Zn) durch chemische Umwandlung aus einem Gasgemisch, wie beispielsweise Erdgas separiert werden.

20

25

So reagieren beispielsweise ZnO mit H_2S zu ZnS und H_2O . Dabei ist ZnS chemisch stabiler als H_2S und kann in fester Form am Körper gehalten werden.

30

Bei einer in bestimmten Zeitabständen, möglichst vor Erreichen der Sättigungsgrenze durchzuführenden Regeneration kann ZnS mit H_2O zu Schwefelsäure reagieren, wobei sich gleichzeitig wieder ZnO in der Schale bildet, das für eine neue Separation genutzt werden kann.

35

Insbesondere für die Separation von H_2S , der in höhe-

- ren Konzentrationen in einem Gasgemisch enthalten ist, können neben Körpern, deren Schale im Wesentlichen aus ZnO gebildet ist, auch Körper aus Al_2O_3 als Katalysator eingesetzt werden. Dabei kann das Al_2O_3 ebenfalls die Schale eines solchen Körpers bilden. Mit diesen Katalysatoren und den ZnO-Körpern kann dann der sogenannte Claus-Prozess durchgeführt werden, bei dem SO_2 und $2\text{H}_2\text{S}$ katalytisch zu 3S und $2\text{H}_2\text{O}$ reagieren.
- Für die Separation von Schwefelverbindungen können auch bestimmte an sich ebenfalls bekannte Zeolithe eingesetzt werden.
- Zeolithe, wie sie beispielsweise in US 6,197,092 bezeichnet sind, können als sogenannte Molekularsiebe auch für die Separation von Stickstoff eingesetzt werden, wobei dies vorteilhaft mittels eines dort ebenfalls erwähnten Druck-Wechsel-Adsorptions-Prozesses (Pressure-Swing-Adsorption - PSA) erfolgen kann.
- Auch Phosphor, Halogene oder deren Verbindungen können mit solchen Molekularsieben separiert werden.
- Sollen Stickoxide, beispielsweise aus einem Abgasstrom separiert werden kann als Schalenmaterial BaCO_3 eingesetzt werden, das mit NO_2 zu BaO reagiert. Auch hier ist eine Regeneration möglich. Dabei wird das gebildete BaO erwärmt (T ca. 450°C) und es kann mit Kohlenstoffverbindungen (z.B. CO_2) wieder BaCO_3 gebildet werden.
- Für die Separation anderer Elemente oder Verbindungen können aber auch andere Carbonate eingesetzt werden.

Da bei der Regeneration bzw. auch bei der Separation überwiegend bei erhöhten Temperaturen gearbeitet wird, wirkt sich die verringerte Masse der im wesentlichen aus den Schalen gebildeten erfindungsgemäßen Körper durch Reduzierung der erforderlichen Wärmeenergie günstig aus. Selbstverständlich ist auch der erforderliche Materialeinsatz des für die Separation benutzten Stoffes kleiner. Dabei wird mit geringerer Stoffmasse annähernd die gleiche Menge des jeweiligen Stoffes aus dem Gasgemisch aufgenommen und kann separiert werden.

Die erfindungsgemäßen Körper können aber auch zur Gastrocknung eingesetzt werden und z.B. Wasser oder Wasserdampf einem Gas/Gasgemisch entziehen.

Die erfindungsgemäßen Körper können in Vorrichtungen eingesetzt werden, bei denen in Behältern durch die ein Gasgemisch für die Separation geführt wird, mindestens ein aus einer Schüttung der Körper als sogenanntes Festbett ausgebildet ist. Die Körper können aber auch, insbesondere wegen ihrer erhöhten Festigkeit bei gleicher Porosität, ein Wirbel- oder Fluidbett bilden, wobei das Gasgemisch mit einem erhöhten Volumenstrom eingesetzt wird. Ein solches Bett kann auch durch durch infolge von Gravitations- oder mechanischen Kräften bewegten Körpern gebildet werden. Die Körper können dabei kontinuierlich dem für die Separation aktiven Bereich eines solchen Bettes zugeführt, mit der zu separierenden Komponente beladene Körper aus dem Bett abgeführt, einer Regeneration zu- und im Kreislauf rückgeführt werden.

Dabei strömt das Gasgemisch zur Separation durch dieses Bett und es wird dort durch chemische und/oder physikalische Effekte eine Komponente gehalten, so

dass aus diesem Bett oder einer Kaskade mehrerer solcher Betten austretendes Gas weitestgehend von dieser Komponente frei ist.

5 Wird die Sättigungsgrenze der Körper im Bett bzw. den Betten für die jeweilige zu separierende Komponente fast erreicht, ist die Durchführung einer Regeneration erforderlich. Dies kann durch Wärmezufuhr, also Beheizung der Betten bzw. der gesamten Behälter erreicht werden. Insbesondere bei gebildetem ZnS kann die Regeneration auch durch eine Zufuhr von Wasser erfolgen. Dabei kann Wasserdampf oder auch Wasserdampf enthaltendes Fluid durch das Bett geführt werden, um die Rückbildung von ZnS zu ZnO auszulösen.

15 Um eine kontinuierliche Gasreinigung/Separation durchführen zu können, ist es vorteilhaft mindestens zwei solcher Behältnisse in gleicher Ausführung parallel zueinander anzuordnen und alternierend zu betreiben. Demzufolge wird in einem der Behältnisse eine Gasreinigung/Separation durchgeführt, währenddessen im anderen die Regeneration der Körper erfolgt. Dabei sollte zumindest die für die Regeneration erforderliche Zeit kleiner als die Zeit bei der ein signifikanter Abfall der Separationsleistung mit verringerter Beladung pro Zeit im jeweils anderen Behälter auftritt, sein. Der Gasstrom kann so durch entsprechendes Schalten von Ventilen durch den jeweiligen Behälter geführt und so eine gleiche Reinheit des austretenden Gasstromes bezüglich der entsprechenden Komponente erreicht werden.

30 Das Umschalten von einem auf den anderen Behälter kann zeitgesteuert aber auch geregelt erfolgen, wobei im letztgenannten Fall im austretenden Gasstrom die Konzentration der entsprechenden Komponente bestimmt

und bei Überschreiten eines Grenzwertes das Umschalten des Gasstromes in einen anderen Behälter initiiert wird.

5 Die Körper, die als Schüttung das eine oder mehrere Betten bilden, können in jeweils einem Bett zumindest annähernd gleiche Aussenabmessungen/Aussendurchmesser aufweisen. In mehreren eine Kaskade bildenden Betten können Körper mit unterschiedlichen Abmassen eingesetzt sein und es besteht die Möglichkeit in einem
10 Bett Körper mit unterschiedlichen Aussenabmessungen/Aussendurchmessern einzusetzen.

In jedem Fall sollten die Strömungsbedingungen des Gasgemisches beim Durchströmen jedoch so beeinflusst werden, dass der Druckabfall möglichst klein gehalten wird und trotzdem eine für die Separation ausreichende Kontakt- bzw. Verweilzeit in den Betten gegeben ist.

20 Die erfindungsgemäßen Körper sollten in den Betten, unter Verzicht auf Bindemittel, als lose Schüttung vorliegen.

25 Vorteilhaft kann in den Betten auch ein katalytisch wirkender Stoff zusätzlich vorhanden sein, mit dem die Separation erleichtert, ermöglicht und ggf. die erforderliche Reaktionszeit bzw. zugeführte Energie reduziert werden kann.

30 Ein solcher katalytisch wirkender Stoff, beispielsweise Platin kann auch an der Oberfläche solcher Körper vorhanden oder ein solcher Körper damit dotiert sein.

35 So kann beispielsweise Stickstoffmonoxid katalytisch

zu Stickstoffdioxid oxidiert und Stickstoffdioxid durch chemische Reaktion mit BaCO_3 aus einem Abgas separiert werden.

5 Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

Dabei zeigen:

10 Figur 1 ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Separationsleistung eines Vergleichsbeispiels und
Figur 2 ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Separationsleistung der mit erfindungsgemä-
15 ßen Körpern ermittelt wurde.

Insbesondere die kontinuierliche Separationsleistung, die mit erfindungsgemäßen Körpern für die Separation von Schwefelwasserstoff aus einem Gasgemisch erreichbar ist, soll gegenüber an sich vergleichbaren Körpern nachgewiesen werden.
20

Dabei wurden einmal Vollkugeln, als Vergleichsbeispiel und zum anderen Hohlkugeln, als erfindungsgemäße Körper hergestellt.
25

In beiden Fällen wurde ZnO mit 2 Masse-% SiO_2 zu Kugeln verarbeitet. Die Vergleichskugeln wiesen einen Aussendurchmesser zwischen 2,3 und 2,4 mm und die
30 erfindungsgemäßen Hohlkugeln einen Aussendurchmesser von ca. 2,9 mm auf. Der Innendurchmesser der erfindungsgemäßen Hohlkugeln lag bei ca. 1 mm, so dass die separationsaktive Schale eine Dicke von ca. 0,9 mm aufwies. Beide Arten von Körpern wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt, was insbesondere die
35 verwendeten Ausgangspulver und das Sintern betrifft.

Demzufolge konnte eine gleiche Porosität von ca. 78 %
eingestellt werden. Die Schüttdichte lag bei den
Vergleichskörpern bei 0,85 g/ml und bei den erfin-
dungsgemäßen Körpern bei 0,79 g/ml. Die spezifische
Bruchfestigkeit der erfindungsgemäßen Hohlkörper lag
bei 2,9 MPa, wohingegen die Vollkugeln lediglich 1,99
MPa erreichten. Die spezifische Oberfläche der Ver-
gleichskörper betrug 41,7 m²/g und die der erfin-
dungsgemäßen Körper 48,6 m²/g.

In beiden Fällen wurde eine Schüttung solcher Körper
mit einer Gesamtmasse von 870 g Vergleich und 1.140 g
(Erfindung) einer Schwefelwasserstoff enthaltenden
Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei wurden konti-
nuierlich bei einem Druck von einem bar über Atmo-
sphärendruck Volumenströme von 17,0 ml/min Stickstoff
und 7,0 ml/min Schwefelwasserstoff zugeführt.

Die Temperatur wurde konstant auf 400 °C gehalten.
Die Beladung wurde über die Zeit in mg gemessen.

Dabei konnte nach einer versuchsbedingten Einlaufpha-
se ein wesentlich konstanterer Anstieg der Masse an
der aus erfindungsgemäßen Körpern gebildeten Schüt-
tung festgestellt werden.

Im Gegensatz fällt der Anstieg der die Separation von
Schwefelwasserstoff aus dem Gasgemisch representie-
renden Massezunahme, zumindest nach Erreichen von ca.
50 % der maximalen Separationskapazität, also vor Er-
reichen der Sättigungsgrenze bei den vollen Ver-
gleichskörpern deutlich geringer aus. Daraus resul-
tiert, dass nach einer gewissen Zeit deutlich weni-
ger Schwefelwasserstoff separiert und chemisch in ZnS
umgewandelt werden kann, als dies mit den erfindungs-
gemäßen hohlen kugelförmigen Körpern möglich ist.

Bei beiden Untersuchungen konnte eine Gesamtmasse von 332 g/l Schwefelwasserstoff separiert werden. Dabei konnte diese Masse mit dem erfindungsgemäßen Beispiel bereits nach 38 min erreicht werden, wohingegen bei den Vergleichskörpern 57 min erforderlich waren, was auch eine erhöhte Separationswirkung nachweist, also aus einem Gasgemisch nicht nur schneller sondern auch eine größere Menge Schwefelwasserstoff separiert werden kann und eine höhere Reinheit eines so behandelten Gasgemisches zu verzeichnen ist.

Vergleicht man nun den zeitlichen Verlauf der Schwefelwasserstoffaufnahme an den Vergleichskörpern und den erfindungsgemäßen Körpern bis zum Erreichen von 50 % als $v_1=10,3$ mg/g*min beim Vergleichsbeispiel und $v_1=11,9$ mg/g*min beim erfindungsgemäßen Beispiel und nach Erreichen dieser 50 % bis hin zur Sättigung $v_2=5,1$ mg/g*min (Vergleich) und $v_2=10,5$ mg/g*min (Erfindung), so ergibt das Verhältnis v_2/v_1 für die Vergleichskörper 0,5 und die erfindungsgemäßen Körper einen Wert von 0,88, was das gleichmäßigere Separationsverhalten weiter belegt.

Es kann also gleichmäßiger und näher bis an die Sättigungsgrenze separiert werden, ohne den Reinheitsgrad des behandelten Gasgemisches deutlich zu verschlechtern.

Patentansprüche

1. Körper für die Separation einer in einem Gasge-
misch enthaltenen Komponente,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass der für die Separation aktive Bereich des
Körpers aus einer porösen Schale gebildet ist.
2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Schale mindestens einen Hohlraum oder
mindestens einen für die Separation inaktiven
Kern allseitig umschließt.
3. Körper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die äußere Oberfläche des Körpers
sphärisch gekrümmt ist.
- 15 4. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale aus einem Metal-
loxid, einem Metalloxidgemisch gebildet ist oder
ein solches Metalloxid enthalten ist.
- 20 5. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale aus einem Carbo-
nat gebildet ist oder ein solches Carbonat ent-
halten ist.
- 25 6. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale ein Molekular-
sieb bildet.
7. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 6,
dadurch gekennzeichnet dass die Schale aus einem
Zeolith gebildet ist oder ein Zeolith enthalten
ist.
- 30 8. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale eine maximale

Dicke von 8 mm aufweist.

9. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus ZnO gebildet ist oder zumindest ZnO enthält.
- 5 10. Körper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich bis zu 10 Masse-% SiO₂ enthalten sind.
- 10 11. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus BaCO₃ gebildet ist oder BaCO₃ enthält.
12. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Aussendurchmesser im Bereich zwischen 1 bis 15 mm aufweist.
- 15 13. Vorrichtung zur Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente unter Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Behälter mindestens ein aus einer Schüttung von Körpern gebildetes Bett, durch das das Gasgemisch zur Separation geführt ist, vorhanden ist.
- 20 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Behälter parallel zueinander angeordnet und das Gasgemisch alternierend durch jeweils mindestens einen der Behälter geführt ist.
- 25 15. Vorrichtung zur Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente unter Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper ein Wirbel-, Fluid- oder bewegtes Bett, durch das das Gasgemisch geführt ist, bilden.
- 30

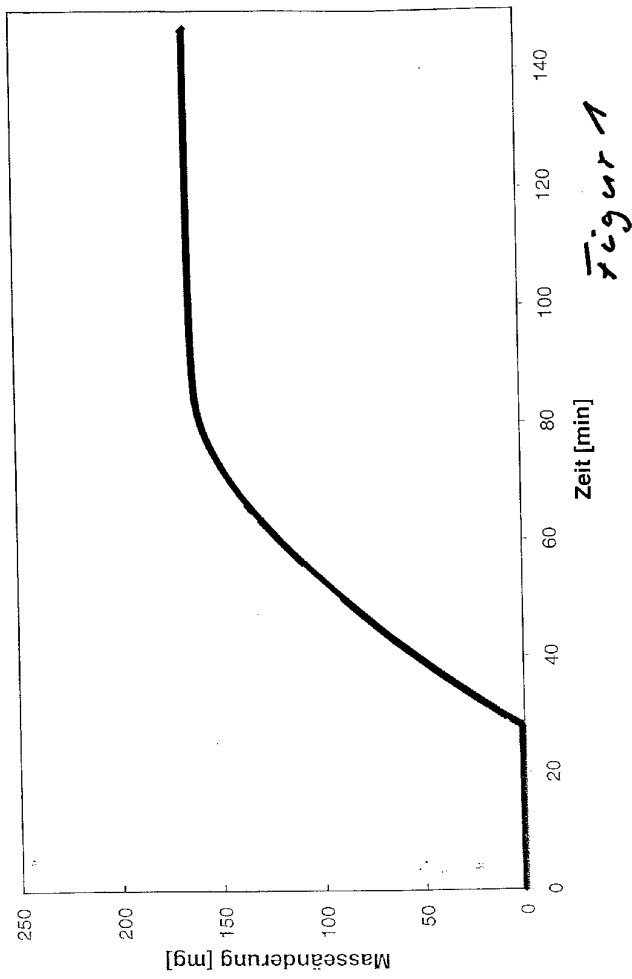
16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Regeneration der Körper alternierend zum Gasgemisch ein Wasser enthaltendes Fluid durch das/die Bett(en) eines Behälters geführt ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Behälter mehrere aus Körpern gebildete Betten vorhanden sind.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in den Betten Körper mit unterschiedlichen Aussendurchmessern vorhanden sind.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Bett(en) beheizbar ist/sind.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in dem/den Bett(en) ein katalytisch wirkender Stoff vorhanden ist.
21. Vorrichtung nach Anspruch 20, der katalytisch wirkende Stoff auf der Oberfläche von im/in Bett(en) enthaltenen Körpern aufgebracht ist.
22. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Reinigung von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Rohgasen.
23. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Separation von Schwefelverbindungen.
24. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Separation von Stickstoff oder Stickoxiden.

25. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in einem Druck-Wechsel-Adsorptions-Prozess.

WO 03/040259

1/2

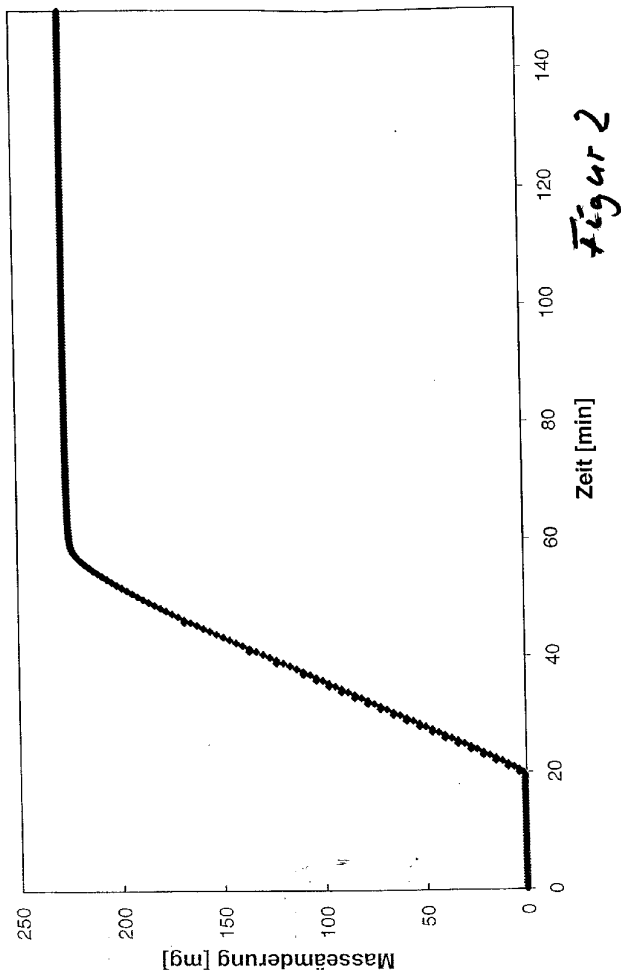
PCT/DE02/04158



WO 03/040259

2/2

PCT/DE02/04158



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(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 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040259 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: **B01J 20/04**,
20/06, 20/28, 20/52, B01D 53/02, 53/047

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04158

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2002 (06.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 643.8 8. November 2001 (08.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **IPC PROCESS CENTER GMBH** [DE/DE];
Granaer Weg 26, 01277 Dresden (DE). **FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG
DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE];
Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 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), OAPI-Patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BRETSCHNEIDER,
Frank** [DE/DE]; An den Folgen 15, 01465 Liegau-Aug-
ustushof (DE), **VAN LOOKEREN, Constant** [NL/NL];
N. Houdringelcan 20, NL-3277 BR Biltoven (NL),
NEBELUNG, Manfred [DE/DE]; Prellerstrasse 4, 01309
Dresden (DE), **KLEMM, Hagen** [DE/DE]; Ligenheim-
strasse 18B, 01217 Dresden (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 24. Juli 2003

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.

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**;
Geistrizer Strasse 61-63, 01217 Dresden (DE).

(54) Title: BODY FOR ISOLATING A CONSTITUENT CONTAINED IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: KÖRPER FÜR DIE SEPARATION EINER IN EINEM GASGEMISCH ENTHALTENEN KOMPONENTE

(57) Abstract: The invention concerns a body for isolating a constituent contained in a gas mixture, the gas mixtures may be crude gases containing hydrocarbons such as natural gas, or exhaust gases. The invention is characterized in that the bodies used are designed to enable isolation of constituents of gas mixtures, for long periods of time, with approximately constant efficiency. Therefore, inventive body has, for achieving isolation, active zones in the form of a porous shell. Said bodies having a porous shell can be installed in a device, and, inside a container can be provided at least a bed formed by a supply of said bodies, through which the gas mixture passes to enable isolation of the unwanted constituent. The invention is particularly advantageous for isolating sulphur compounds contained in gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. Gemäß der gestellten Aufgabe sollen mit den erfindungsgemäßen Körpern Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können. Dabei weist der erfindungsgemäße Körper für die Separation aktive Bereiche, die aus einer porösen Schale gebildet sind, auf. Diese eine poröse Schale aufweisenden Körper können in einer Vorrichtung eingesetzt werden und innerhalb eines Behälters mindestens ein aus einer Schüttung dieser Körper gebildetes Bett vorhanden sein, durch das das Gasgemisch zur Separation der unerwünschten Komponente geführt wird. Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für die Separation von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen geeignet.

WO 03/040259 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/DE 02/04158		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J20/04 B01J20/06 B01J20/28 B01J20/32 B01D53/02 B01D53/047				
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 B01J 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) WPI Data, EPO-Internal, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 1 080 771 A (BOC GROUP INC) 7 March 2001 (2001-03-07) the whole document	1-4, 6-9, 12-15, 17, 19, 24, 25		
X	US 4 793 980 A (L. B. TOROBIN) 27 December 1988 (1988-12-27) the whole document	1-4, 8, 12, 13, 15, 20-24		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 075667 A (SANGYO SHINKO KK; OSAKA SEITETSU KK), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract --- -/-	1-3, 6, 7, 13		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td> "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 </td> <td> "I" 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 </td> </tr> </table>			"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	"I" 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
"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	"I" 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 16 May 2003		Date of mailing of the international search report 27/05/2003		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hilgenga, K		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/DE 02/04158
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22 December 2000 (2000-12-22) the whole document ---	1-3, 6-8, 12, 13, 22-25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200135 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2001-331336 XP002236551 & JP 2001 009271 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 16 January 2001 (2001-01-16) abstract ---	5, 11
A	US 6 150 300 A (P KHARE GYANESH) 21 November 2000 (2000-11-21) the whole document -----	9, 10, 22, 23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/DE 02/04158	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 1080771	A	07-03-2001	US 6284021 B1	04-09-2001	
			AU 5500100 A	15-03-2001	
			EP 1080771 A1	07-03-2001	
			JP 2001113115 A	24-04-2001	
US 4793980	A	27-12-1988	US 4548196 A	22-10-1985	
			CA 1200355 A1	11-02-1986	
			US 5212143 A	18-05-1993	
			US 5225123 A	06-07-1993	
			US 4671909 A	09-06-1987	
			US 4777154 A	11-10-1988	
			US 5397759 A	14-03-1995	
			CA 1149170 A1	05-07-1983	
			CA 1150017 A1	19-07-1983	
			CA 1126033 A1	22-06-1982	
			CA 1135466 A1	16-11-1982	
			CA 1150055 A2	19-07-1983	
			CA 1171284 A2	24-07-1984	
			CA 1169211 A2	19-06-1984	
			DE 2950447 T0	15-01-1981	
			DE 2954563 C2	20-09-1990	
			EP 0016818 A1	15-10-1980	
			EP 0015293 A1	17-09-1980	
			EP 0018410 A1	12-11-1980	
			EP 0020530 A1	07-01-1981	
			EP 0080078 A2	01-06-1983	
			EP 0226738 A1	01-07-1987	
			GB 2048847 A ,B	17-12-1980	
			GB 2042963 A ,B	01-10-1980	
			GB 2050345 A ,B	07-01-1981	
			GB 2042071 A ,B	17-09-1980	
			GB 2082190 A ,B	03-03-1982	
			GB 2083099 A ,B	17-03-1982	
			GB 2081877 A ,B	24-02-1982	
			GB 2112769 A ,B	27-07-1983	
			GB 2113668 A ,B	10-08-1983	
			GB 2112923 A ,B	27-07-1983	
			GB 2111971 A ,B	13-07-1983	
			JP 1758451 C	20-05-1993	
			JP 3115130 A	16-05-1991	
			JP 4046910 B	31-07-1992	
			JP 1657967 C	21-04-1992	
			JP 2258650 A	19-10-1990	
			JP 3024413 B	03-04-1991	
			JP 55500614 T	04-09-1980	
			JP 62053221 B	09-11-1987	
			WO 8000438 A1	20-03-1980	
			WO 8000426 A1	20-03-1980	
			WO 8000439 A1	20-03-1980	
			WO 8000695 A1	17-04-1980	
			US 4303061 A	01-12-1981	
			US 4303432 A	01-12-1981	
			US 4303433 A	01-12-1981	
			US 4637990 A	20-01-1987	
JP 09075667	A	25-03-1997	WO 9710051 A1	20-03-1997	
FR 2794993	A	22-12-2000	FR 2794993 A1	22-12-2000	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/DE 02/04158
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 2001009271	A	16-01-2001	NONE	
US 6150300	A	21-11-2000	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/DE 02/04158
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J20/04 B01J20/06 B01J20/28 B01J20/32 B01D53/02 B01D53/047		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 B01J 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) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 080 771 A (BOC GROUP INC) 7. März 2001 (2001-03-07) das ganze Dokument	1-4, 6-9, 12-15, 17, 19, 24, 25
X	US 4 793 980 A (L. B. TOROBIN) 27. Dezember 1988 (1988-12-27) das ganze Dokument	1-4, 8, 12, 13, 15, 20-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09 075667 A (SANGYO SHINKO KK; OSAKA SEITETSU KK), 25. März 1997 (1997-03-25) Zusammenfassung --- -/--	1-3, 6, 7, 13
☒ 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 "B" 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 ausgefüllt) "C" 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 erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2003		27/05/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5516 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3010		Bevollmächtigter Beauftragter Hilgenga, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/DE 02/04158
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22. Dezember 2000 (2000-12-22) das ganze Dokument ----	1-3,6-8, 12,13, 22-25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200135 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2001-331336 XP002236551 & JP 2001 009271 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 16. Januar 2001 (2001-01-16) Zusammenfassung ----	5,11
A	US 6 150 300 A (P KHARE GYANESH) 21. November 2000 (2000-11-21) das ganze Dokument -----	9,10,22, 23

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/DE 02/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1080771	A	07-03-2001	US 6284021 B1 04-09-2001
		AU 5500100 A 15-03-2001	
		EP 1080771 A1 07-03-2001	
		JP 2001113115 A 24-04-2001	
US 4793980	A	27-12-1988	US 4548196 A 22-10-1985
		CA 1200355 A1 11-02-1986	
		US 5212143 A 18-05-1993	
		US 5225123 A 06-07-1993	
		US 4671909 A 09-06-1987	
		US 4777154 A 11-10-1988	
		US 5397759 A 14-03-1995	
		CA 1149170 A1 05-07-1983	
		CA 1150017 A1 19-07-1983	
		CA 1126033 A1 22-06-1982	
		CA 1135466 A1 16-11-1982	
		CA 1150055 A2 19-07-1983	
		CA 1171284 A2 24-07-1984	
		CA 1169211 A2 19-06-1984	
		DE 2950447 T0 15-01-1981	
		DE 2954563 C2 20-09-1990	
		EP 0016818 A1 15-10-1980	
		EP 0015293 A1 17-09-1980	
		EP 0018410 A1 12-11-1980	
		EP 0020530 A1 07-01-1981	
		EP 0080078 A2 01-06-1983	
		EP 0226738 A1 01-07-1987	
		GB 2048847 A ,B 17-12-1980	
		GB 2042963 A ,B 01-10-1980	
		GB 2050345 A ,B 07-01-1981	
		GB 2042071 A ,B 17-09-1980	
		GB 2082190 A ,B 03-03-1982	
		GB 2083099 A ,B 17-03-1982	
		GB 2081877 A ,B 24-02-1982	
		GB 2112769 A ,B 27-07-1983	
		GB 2113668 A ,B 10-08-1983	
		GB 2112923 A ,B 27-07-1983	
		GB 2111971 A ,B 13-07-1983	
		JP 1758451 C 20-05-1993	
		JP 3115130 A 16-05-1991	
		JP 4046910 B 31-07-1992	
		JP 1657967 C 21-04-1992	
		JP 2258650 A 19-10-1990	
		JP 3024413 B 03-04-1991	
		JP 55500614 T 04-09-1980	
		JP 62053221 B 09-11-1987	
		WO 8000438 A1 20-03-1980	
		WO 8000426 A1 20-03-1980	
		WO 8000439 A1 20-03-1980	
		WO 8000695 A1 17-04-1980	
		US 4303061 A 01-12-1981	
		US 4303432 A 01-12-1981	
		US 4303433 A 01-12-1981	
		US 4637990 A 20-01-1987	
JP 09075667	A	25-03-1997	WO 9710051 A1 20-03-1997
FR 2794993	A	22-12-2000	FR 2794993 A1 22-12-2000

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehörenInternationales Abzeichen
PCT/DE 02/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001009271 A	16-01-2001	KEINE	
US 6150300 A	21-11-2000	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI, GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,N Z,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ブレトシュナイダー フランク
ドイツ連邦共和国 リーガウーアウグストゥスバート 01465 アン デン フォルゲン 1
5

(72)発明者 ファン ルケレン コンスタント
オランダ王国 ビルトーベン ベーエア エンエル - 3277 エン. ホードリングラン 20

(72)発明者 ネーベルング マンフレート
ドイツ連邦共和国 ドレスデン 01309 プレラーシュトラッセ 4

(72)発明者 クレム ハーゲン
ドイツ連邦共和国 ドレスデン 01217 アイゲンハイムシュトラッセ 18ベー

Fターム(参考) 4G066 AA15B AA18B AA20B AA39B AA43B AA61B AC14D BA01 BA09 BA20
BA22 BA25 BA26 BA35 BA36 CA24 EA09 FA15 FA22 FA37