

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



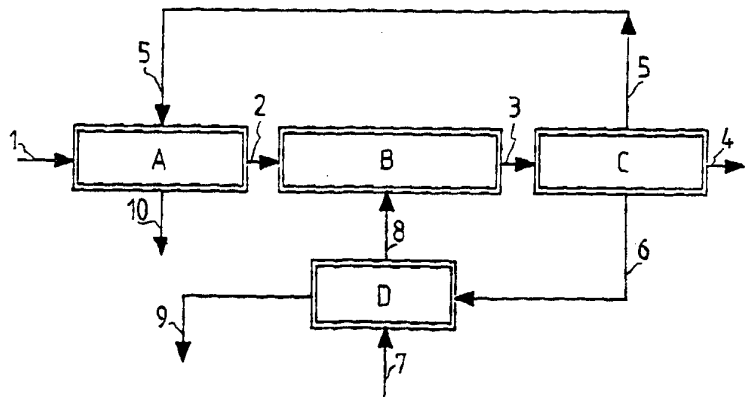
(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C01B 17/04, B01D 53/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12430 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03300 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1993 (24.11.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 39 811.8 26. November 1992 (26.11.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LINDE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Abraham-Lincoln-Strasse 21, D-65189 Wiesbaden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEISEL, Michael [DE/DE]; Gistelstrasse 54, D-82049 Pullach (DE). MAROLD, Freimut [DE/DE]; Gottfried-Keller-Strasse 24, D-85521 Ottobrunn (DE). (74) Anwalt: KASSECKERT, Rainer; Linde Aktiengesellschaft, Zentrale Patentabteilung, D-82049 Höllriegelskreuth (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: PROCESS FOR DESULPHURATING A H₂S-CONTAINING CRUDE GAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTSCWEFELUNG EINES H₂S-HALTIGEN ROHGASES

(57) Abstract

A process is disclosed for desulphurating an at least H₂S-containing crude gas stream (1) in a Claus plant (A), by post-combustion (B) of the Claus waste gas and by scrubbing (C) the waste gas from the post-combustion for SO₂ removal, the SO₂ (5) recovered by scrubbing being returned to the Claus plant. In the Claus plant, from 60 to 90 %, preferably from 67 to 85 %, in particular 67 to 80 %, of the sulphur contained in the crude gas are directly removed from the crude gas and from 33 to 10 %, preferably from 25 to 10 %, in particular from 20 to 15 %, of the sulphur originally contained in the crude gas are returned as SO₂. Gas scrubbing for SO₂ removal is advantageously carried out by means of a physical absorption agent. A crude gas partial stream may be directly led to the post-combustion, bypassing the Claus plant. Besides a Claus furnace operated at a temperature between 850 and 1300 °C, preferably between 900 and 1100 °C, the Claus plant may have one or several catalytic and/or thermal reactors for sulphur generation and sulphur recovery condensers, or it may use only thermal sulphur generation stages or it may consist of a direct oxidation Claus plant.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines zumindest H₂S-haltigen Rohgasstromes (1) in einer Claus-Anlage (A), einer Nachverbrennung (B) des Claus-Abgases und einer Gaswäsche (C) des Abgases der Nachverbrennung zur SO₂-Entfernung, wobei durch die Gaswäsche gewonnenes SO₂ (5) vor die Claus-Anlage zurückgeführt wird. Erfindungsgemäss werden innerhalb der Claus-Anlage zwischen 60 % und 90 %, vorzugsweise zwischen 67 % und 85 %, besonders bevorzugt zwischen 67 % und 80 %, des im Rohgas enthaltenen Schwefels direkt vom Rohgas abgeschieden und zwischen 33 % und 10 %, vorzugsweise zwischen 25 % und 10 %, besonders bevorzugt zwischen 20 % und 15 %, des ursprünglich im Rohgas enthaltenen Schwefels als SO₂ zurückgeführt. Die Gaswäsche zur SO₂-Entfernung wird vorteilhafterweise mit einem physikalisch wirkenden Absorptionsmittel betrieben. Ein Teilstrom des Rohgases kann unter Umgehung der Claus-Anlage direkt in die Nachverbrennung geleitet werden. Die Claus-Anlage kann neben einem bei einer Temperatur zwischen 850 und 1300 °C, vorzugsweise zwischen 900 und 1100 °C, betriebenen Claus-Ofen einen oder mehrere katalytische und/oder thermische Reaktoren zur Schwefelerzeugung und Kondensatoren zur Schwefelgewinnung enthalten, ausschliesslich thermische Stufen für die Schwefelerzeugung verwenden oder aus einer Direkt-Oxidations-Claus-Anlage bestehen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Verfahren zur Entschwefelung eines H₂S-haltigen Rohgases

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines zumindest H₂S-haltigen Rohgasstromes in einer Claus-Anlage, einer Nachverbrennung des Claus-Abgases und einer Gaswäsche des Abgases der Nachverbrennung zur SO₂-Entfernung, wobei durch die Gaswäsche gewonnenes SO₂ vor die Claus-Anlage zurückgeführt wird.

Zur Gewinnung elementaren Schwefels aus H₂S-haltigen Gasströmen werden vielfach Claus-Anlagen eingesetzt. Hierbei wird in einem Claus-Ofen ein Teil des H₂S zu SO₂ verbrannt. SO₂ und verbleibendes H₂S werden in katalytischen/ thermischen Reaktoren entsprechend der Claus-Reaktion zu elementarem Schwefel und Wasser umgesetzt. Claus-Anlagen haben sich in der Praxis sehr gut bewährt. Der mit einer reinen Claus-Anlage erreichbare Entschwefelungsgrad (er liegt je nach Ausführung und Betrieb zwischen 90% und 97% des Rohgasschwefels) genügt jedoch heutigen Anforderungen zur Einschränkung der Schwefelemissionen in die Atmosphäre nicht. Zur Erhöhung des Entschwefelungsgrades und damit zur Senkung der Schwefelemission sind der Claus-Anlage nachgeschaltete zusätzliche Anlagenteile zur Weiterbehandlung des Claus-Abgases notwendig. Diese Weiterbehandlung des Claus-Abgases wird üblicherweise als "Tail Gas Treatment" bezeichnet.

Ein bekannte Verfahrensvariante sieht beispielsweise die Fortführung der in der Claus-Anlage unvollständig ablaufenden Umsetzung des gebundenen Schwefels in elementarem Schwefel vor. In nachgeschalteten Katalysatoren (weitere katalytische Claus-Stufen) läuft die Umsetzung zu Schwefel entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichtes bei abgesenktem Temperaturniveau unterhalb des Schwefeltaupunkts (Sub-Dew-Point-Verfahren) weiter, wobei gleichzeitig elementarer Schwefel am Katalysator adsorbiert wird. Mehrere Reaktoren werden hierbei periodisch regeneriert bzw. auf Adsorption umgeschaltet. Nur durch eine sorgfältige Einstellung der Spülgaszusammensetzung beim Regenerieren kann eine vorzeitige Desaktivierung des Katalysators vermieden werden. Verunreinigte, schwefelhaltige Gase müssen, soweit sie in der Claus-Anlage nicht verarbeitet werden können, anderweitig entsorgt werden. Vom Claus-Abgas mitgeführte Schwefelkomponenten COS und CS₂ werden nur zu einem geringen Teil zu H₂S und CO₂ hydrolysiert und erhöhen somit die Schwefelbelastung der Abgase. Verbrauchte Katalysatoren müssen entsorgt werden. Mit derartigen Verfahren

werden bei relativ niedrigen Betriebs- und Investitionskosten Entschwefelungsgrade bis zu 99,6% bzw. bis zu 99,8% bei erheblich erhöhtem Aufwand und Kosten erzielt.

Eine andere Variante (Direktoxidationsverfahren) zur Weiterbehandlung des Claus-Abgases beinhaltet die Hydrierung aller Schwefelverbindungen zu H_2S , die im Claus-Abgas noch enthalten sind. Entstandenes H_2S wird von einem wäßrigen Waschmittel in einer oxidativen Wäsche chemisch gebunden oder in einer Wasserabscheidestufe mit katalytischer Oxidation abgeschieden. Die oxidative Wäsche ermöglicht zwar eine Schwefelausbeute von 99,9%, allerdings mit sehr hohen Betriebs- und Investitionskosten. Bei katalytisch-oxidativen Verfahren bleibt der Entschwefelungsgrad aus thermodynamischen Gründen auf maximal 99,8% beschränkt.

Eine dritte Variante der Weiterbehandlung von Claus-Abgasen lehnen die sogenannten Recycle-Verfahren, die allesamt eine Gaswäsche umfassen. Dabei muß das Claus-Abgas jedoch zuerst vollständig hydriert oder oxidiert werden. Bei der Hydrierung des Claus-Abgases wird das resultierende H_2S in einer chemischen Wäsche ausgewaschen. Beim Regenerieren des Waschmittels wird H_2S in konzentrierter Form freigesetzt und kann der Claus-Anlage wieder zugeführt werden. Für die Reduktion des H_2S werden Gase mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Gasmischungen daraus eingesetzt. Der Umsetzungsgrad der Schwefelverbindungen in H_2S ist von der Aktivität des Katalysators abhängig. Bei der Umsetzung zu H_2S kann bei Anwesenheit von Kohlenstoff - beispielsweise in Form von CO - COS entstehen, das gesondert umzusetzen ist. Die Umsetzung zu H_2S erfordert Reduktionsgas im Überschuß, so daß je nach SO_2 -Gehalt der Claus-Abgase eine Nachverbrennung der gereinigten Gase erforderlich ist. Da neben H_2S auch CO_2 vom Waschmittel absorbiert wird, ergibt sich eine CO_2/H_2S -Mischung als Rückführgas zur Claus-Anlage. Durch die Rückführung des Rückführgases zur Claus-Anlage muß diese entsprechend vergrößert werden. Der verbrauchte Katalysator muß entsorgt werden. Auf die beschriebene Art läßt sich zwar eine zufriedenstellende Entschwefelungsrate erreichen, allerdings durch sehr hohe Investitions- und Betriebskosten. Im zweiten Fall werden die im Claus-Abgas enthaltenen Schwefelverbindungen zu SO_2 oxidiert, wobei das Abgas der Nachverbrennung in eine nachgeschaltete Gaswäsche zur SO_2 -Entfernung gegeben und durch die Gaswäsche gewonnenes SO_2 vor die Claus-Anlage zurückgeführt wird. Das Claus-Abgas wird unter Einsatz eines zusätzlich für die Nachverbrennung bereitzustellenden Brenngases verbrannt. Nachteile dieser Verfahrensführung sind die Emission von CO_2 , CO und H_2 , sowie das Anfallen von verschmutztem Abwasser und anderen Rückständen, deren Beseitigung bzw. Aufarbeitung mit hohen Kosten verbunden ist.

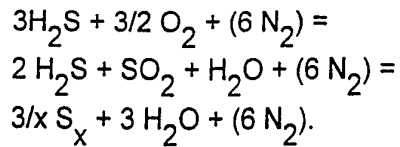
Allen vorbeschriebenen bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß sie das Claus-Abgas einer auf die Schwefelrückgewinnung optimierten und maximierten Claus-Anlage weiterverarbeiten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art aufzuzeigen, das ermöglicht, bei sehr hoher Schwefelrückgewinnungsrate die Umweltverträglichkeit der gesamten Anlage zu verbessern und insbesondere neben den Schwefelemissionen auch die übrigen Emissionen und anfallenden Reststoffe zu verringern.

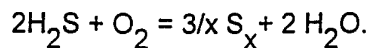
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß innerhalb der Claus-Anlage zwischen 60% und 90%, vorzugsweise zwischen 67% und 85%, besonders bevorzugt zwischen 67% und 80%, des im Rohgas enthaltenen Schwefels in der Claus-Anlage direkt vom Rohgas abgeschieden und zwischen 33% und 10%, vorzugsweise zwischen 25% und 10%, besonders bevorzugt zwischen 20% und 15%, des ursprünglich im Rohgas enthaltenen Schwefels als SO_2 zurückgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahrensführung ist entscheidend dadurch geprägt, daß im Gegensatz zum bislang Bekannten und entgegen der herrschenden Meinung der Fachleute die Schwefelabscheidung direkt aus dem Rohgas in der Claus-Anlage absichtlich nicht optimiert bzw. maximiert wird, sondern im Rahmen des Gesamtverfahrens optimiert wird. Überraschenderweise hat sich nämlich gezeigt, daß eine sehr hohe Schwefelrückgewinnungsrate von über 99,9% und weitere Vorteile durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung erreichbar sind, obwohl die direkte Schwefelabscheidung vom Rohgas in der Claus-Anlage nicht optimiert ist. Die Claus-Anlage, die Nachverbrennung und die SO_2 -Wäsche werden erfindungsgemäß so ausgelegt, daß das Claus-Abgas möglichst viel brennbare Komponenten aufweist, so daß die Nachverbrennung mit minimalem Einsatz von Fremdenergie arbeitet bzw. die erforderliche Menge an zusätzlichem Brenngas wesentlich verringert wird.

Beim konventionellen Betrieb von Claus-Anlagen wird das für die Claus-Reaktion benötigte SO_2 durch unterstöchiometrisches Verbrennen von H_2S mit Luft erzeugt. Dazu wird üblicherweise Verbrennungsluft dem Claus-Ofen zugeführt, wobei der Sauerstoff der Verbrennungsluft zur Oxidation der Schwefelverbindungen in SO_2 dient. Mit jedem Mol O_2 aus Luft werden aber ca. 4 mol N_2 in den Claus-Ofen eingeleitet, wodurch eine große Menge an Inertgas in die Claus-Anlage eingebracht wird:



Die Schwefelgewinnung im erfindungsgemäßen Verfahren ist jedoch im wesentlichen bestimmt durch die Gleichung



Da die SO_2 -Konzentration bei der erfindungsgemäßen SO_2 -Rückführung im Rückführstrom typischerweise bei über 90 Mol-% SO_2 liegt, wird der Claus-Anlage im erfindungsgemäßen Verfahren fast kein Inertgas zugeführt. Eine erhöhte SO_2 -Rückführung bedeutet also einen kleineren Gesamtstrom durch die Claus-Anlagen. Damit wird die Kapazität einer Claus-Anlage durch die erfindungsgemäß hohe SO_2 -Rückführung erhöht. Die Kapazitätserhöhung soll an zwei Beispielen erläutert werden. Der Gasstrom einer konventionellen Claus-Anlage mit 100 kmol/h stehe für eine Kapazität der Claus-Anlage von 100%. Bei einer SO_2 -Rückführung von 5% des Rohgasschwefels sinkt der Gasstrom durch die Claus-Anlage auf 95 kmol/h, während die Kapazität der Claus-Anlage auf 105,3% anwächst. Bei einer SO_2 -Rückführung von 15% des Rohgasschwefels reduziert sich der Gasstrom durch die Claus-Anlage auf 84 kmol/h, während sich die Kapazität der Claus-Anlage auf 119,0% erhöht.

Wie oben ausgeführt, wird durch die höhere SO_2 -Rückführung vor die Claus-Anlage die Kapazität der Claus-Anlage erhöht. Die Betriebskosten der Claus-Anlage werden dadurch aber auch insgesamt niedriger, da längere Katalysatorstandzeiten aufgrund höherer tolerierbarer Katalysatoralterung erreicht werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine COS/CS_2 -Hydrolyse im ersten Claus-Reaktor überflüssig, da beide Komponenten in der Nachverbrennung zu SO_2 oxidiert und über die Gaswäsche zur Claus-Anlage zurückgeführt werden. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung wird die teure und anfällige Regelung des für die Claus-Reaktion optimalen $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ -Verhältnisses wesentlich vereinfacht, da dieses Verhältnis nur langfristig, nicht aber ständig, exakt eingestellt sein muß (ein "Air Demand Analyser" der Claus-Anlage kann entfallen).

Schmutzige Claus-Rohgasströme, die außer H_2S auch HCN , NH_3 , Karbonyle, Phenole oder andere Kohlenwasserstoffe enthalten, führen in konventionellen Verfahren aufgrund unvollständiger Verbrennung im Claus-Ofen zu Schwierigkeiten. Im erfindungsgemäßen Verfahren treten derartige Probleme nicht auf. Im Gegenteil nutzt das erfindungsgemäße Verfahren den Brennwert dieser Problemstoffe vollständig aus. Ty-

pischerweise sind im Claus-Abgas noch CO , H_2 , H_2S , Schwefeldampf und organische Schwefelverbindungen enthalten. Alle diese brennbaren Komponenten werden erfindungsgemäß in der Nachverbrennung als Brenngas eingesetzt. Dadurch wird Zusatzbrennstoff eingespart, was zu geringeren Betriebskosten und zu einer geringeren Emission an CO_2 , das ja als "Treibhausgas" inzwischen ebenfalls zu den Schadgasen zählt, führt. Bei der Nachverbrennung entstehen vor allem Wasser aus H_2 , H_2S und NH_3 , sowie SO_2 aus CS_2 , S_2 , H_2S und COS , aber auch CO_2 aus CO , COS , CS_2 . Alle diese Komponenten sind bereits im Rohgas enthalten. Fremdenergie in Form von Brenngas ist daher im erfindungsgemäßen Verfahren in sehr geringem Ausmaß erforderlich. Damit wird die Abgasmenge der gesamten Anlage gegenüber bekannten Verfahren wesentlich verringert. Das erfindungsgemäße Verfahren produziert keine festen oder flüssigen Reststoffe, die entsorgt werden müßten. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich daher durch seine außerordentlich hohe Umweltverträglichkeit aus.

Für die nachfolgende Gaswäsche kommen sowohl chemische als auch physikalisch wirkende Waschverfahren in Frage.

Besondere Vorteile sind bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung dadurch zu erzielen, daß die Gaswäsche zur SO_2 -Entfernung mit einem physikalisch wirkenden Absorptionsmittel betrieben wird. Als Absorptionsmittel können dabei alle bekannten physikalisch wirkenden Waschmittel zur SO_2 -Auswaschung verwendet werden, insbesondere organische Absorptionsmittel.

Bei einer physikalischen Gaswäsche löst das physikalisch wirkende Absorptionsmittel die zu entfernende Komponente in Abhängigkeit ihres Partialdruckes und ihrer Löslichkeit in dem Absorptionsmittel. Es findet keine chemische Reaktion zwischen Absorptionsmittel und der zu entfernenden Komponente statt. Während bei einer chemischen Wäsche eine Erhöhung des SO_2 -Gehaltes im Abgas der Nachverbrennung eine Erhöhung der zirkulierenden Absorptionsmittelmenge erforderlich macht, ändert sich der Absorptionsmittelumlauf bei der physikalischen Wäsche nicht, da aufgrund des höheren Partialdruckes proportional mehr SO_2 im Absorptionsmittel gelöst wird. Der SO_2 -Gehalt im Reingas bleibt unabhängig von der Eingangskonzentration der Gaswäsche annähernd konstant. Diese Eigenschaft der physikalischen Wäsche hat zur Folge, daß auch die zur Regenerierung des Absorptionsmittels benötigte Energie nahezu unabhängig vom SO_2 -Gehalt ist. Das Ausstrippen des gelösten SO_2 bei der Regenerierung erfordert nur wenig Energie, weil die das SO_2 bindenden Kräfte klein sind. Deshalb sind die Betriebskosten, aber auch die Investitionskosten, des erfindungsgemäßen

Verfahrens mit einer physikalischen Wäsche vergleichsweise günstig. Die Verbrauchszahlen am Beispiel einer derartigen Anlage mit vorgeschalteter Nachverbrennung für eine 100-tato-Claus-Anlage betragen:

Elektrischer Energiebedarf (inkl. Kühlturm)	240 kW
Brennstoff bei einer Nachverbrennungstemperatur von 800°C, z.B. Sauerwasser-Stripper-Gas	2,5 kmol/h
Hochdruckdampf > 25 bar (Erzeugung)	2,9 t/h
Niederdruckdampf mit 1,5 bar (Verbrauch)	1,0 t/h
Absorptionsmittelverluste	10 DM/d (1991)
Kühlwasser-Make-Up	3,0 m ³ /h

Bei der erfindungsgemäß geringeren Schwefelumsetzung direkt aus dem Rohgas in der Claus-Anlage ist die SO₂-Konzentration nach der Nachverbrennung entsprechend hoch. Diese Tatsache hat aber aus den oben angeführten Gründen auf die physikalische Gaswäsche kaum Einfluß. In Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es deshalb ohne weiteres möglich, einen Teilstrom des Rohgases unter Umgehung der Claus-Anlage direkt in die Nachverbrennung zu leiten. Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann daher trotz der insgesamt sehr hohen Schwefelrückgewinnungsrate die Claus-Anlage entsprechend kleiner ausgelegt werden. Dadurch werden Betriebs- und Investitionskosten zusätzlich reduziert.

Erfindungsgemäß wird im Claus-Ofen einer Claus-Anlage eine Temperatur zwischen 850 und 1300°C, vorzugsweise zwischen 900 und 1100°C, eingestellt. Das durch die Gaswäsche gewonnene und zur Claus-Anlage zurückgeführte SO₂ ist mengenmäßig (lediglich) dadurch begrenzt, daß das zurückgeführte SO₂ die Temperatur der Brennkammer des Claus-Ofens nicht unter 850°C drücken darf. Andernfalls sind zusätzliche Maßnahmen zur Vorwärmung erforderlich.

Gemäß einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Claus-Anlage neben dem Claus-Ofen einen oder mehrere katalytische und/oder thermische Reaktoren zur Schwefelerzeugung, sowie Kondensatoren zur Schwefelgewinnung bzw. Abtrennung des elementaren Schwefels vom Gasstrom.

Mit Vorteil wird dabei der erste katalytische Reaktor mit einer Eintrittstemperatur von 170 bis 220°C gefahren. Vorteilhafterweise liegt die Eintrittstemperatur im ersten kata-

lytischen Reaktor zwischen 1 und 10°C, vorzugsweise zwischen 3 und 5°C, oberhalb der Austrittstemperatur eines vorgeschalteten Kondensators zur Schwefelabtrennung. Bevorzugt wird der in der Durchströmungsrichtung letzte Kondensator zur Schwefelgewinnung bei einer Temperatur zwischen 130°C und 170°C, vorzugsweise zwischen 140°C und 160°C, betrieben. Dadurch wird neben einer Verringerung des Foulings auch die Produktion von höherwertigem Dampf ermöglicht. Die verminderte Abscheidung von Schwefel wird durch das erfindungsgemäße Verfahren kompensiert.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht die Claus-Anlage ausschließlich aus thermischen Stufen für die Schwefelerzeugung, gegebenenfalls mit Kondensatoren für die Schwefelabscheidung, oder aus einer Direkt-Oxidations-Claus-Anlage.

Mit Vorteil wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine katalytische oder thermische Nachverbrennung eingesetzt. Bei katalytischer Nachverbrennung ist der Abgasstrom minimal, weil die Verbrennungstemperatur niedriger liegt als bei einer thermischen Nachverbrennung und somit weniger Brennstoff für die Nachverbrennung erforderlich ist. Die Grenzen der Verwendbarkeit einer katalytischen Nachverbrennung und damit der Einsatzfall einer thermischen Nachverbrennung kann gegeben sein durch zu geringe Umsätze von Schadstoffen wie beispielsweise COS und CS₂ oder durch zu hohe Reaktionstemperaturen, die den Katalysator beschädigen oder zerstören würden, oder bei Anwesenheit von Katalysatorgiften.

Das erfindungsgemäße Verfahren nutzt alle im Claus-Abgas enthaltenen brennbaren Komponenten, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, CO, H₂, Schwefeldampf, H₂S, CS₂, COS, NH₃ und HCN, als Brenngas für die Nachverbrennung aus. Zusätzlich kann sowohl bei der Wiederanwärmung in der Claus-Anlage als auch bei der Nachverbrennung billiger, schwefelhaltiger Brennstoff anstatt des nach konventionellen Verfahren erforderlichen teuren, schwefelfreien Brennstoffes verbraucht werden. Insbesondere kann Abgas einer Sauerwasser-Strippung, das sogenannte Sauerwasser-Stripper-Abgas, in die Nachverbrennung als Brenngas gegeben werden anstatt, wie nach konventionellen Verfahren notwendig, durch die Claus-Anlage geleitet werden zu müssen. Damit werden die bekannten mit Sauerwasser-Stripper-Abgasen verbundenen Probleme vermieden, wie beispielsweise Verlegung der Wärmetauscher, Rußbildung, verfärbter Schwefel, Korrosion, Katalysatorsulfatierung.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei der Nachverbrennung durch Reaktion entstehendes Wasser vor der Gaswäsche zur SO_2 -Entfernung auskondensiert und zur Kühlung dieser Gaswäsche eingesetzt.

Die Erfindung sei im folgenden anhand mehrerer in Figuren dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Dabei zeigen:

- Fig. 1 ein Blockdiagramm einer Claus-Anlage mit Nachverbrennung und nachgeschalteter SO_2 -Wäsche,
- Fig. 2 eine einstufige Claus-Anlage mit Claus-Ofen und einem katalytischen Reaktor, sowie einer thermischen Nachverbrennung,
- Fig. 3 eine ausschließlich thermische Claus-Anlage mit thermischer Nachverbrennung,
- Fig. 4 eine einstufige Claus-Anlage ohne Claus-Ofen mit thermischer Nachverbrennung und
- Fig. 5 eine beispielhafte erfindungsgemäße SO_2 -Wäsche.

Äquivalente sind in allen Figuren mit gleichen Bezugszeichen bzw. Bezugsziffern versehen. Im Blockdiagramm von Fig. 1 wird ein Claus-Rohgas 1 einer Claus-Anlage A zugeführt. Das Claus-Abgas 2 wird in eine Nachverbrennung B gegeben. Das Abgas 3 der Nachverbrennung B wird schließlich in die Gaswäsche C geleitet, wo SO_2 ausgewaschen wird. Über Leitung 4 wird Reingas aus der Gaswäsche C abgezogen. Das bei der Regenerierung des Absorptionsmittels der Gaswäsche C gewonnene SO_2 wird über Leitung 5 zur Claus-Anlage A zurückgeführt. In der Gaswäsche C anfallendes Prozeßkondensat wird über Leitung 6 einer Strippung D zugeführt. Das Prozeß-Kondensat aus Leitung 6 wird mit Luft aus Leitung 7 gestrippt. Das gestrippte Prozeßkondensat in Leitung 9 besteht hauptsächlich aus Wasser und kann beispielsweise zu Kesselspeisewasser aufgearbeitet werden. Das Stripper-Abgas 8 wird in der Nachverbrennung B des Claus-Abgases 2 eingesetzt. In der Claus-Anlage A zurückgewonnener elementarer Schwefel wird über Leitung 10 abgezogen.

Beim in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel wird Claus-Rohgas 1, gegebenenfalls Luft 11 und zurückgeführtes SO_2 5 in einen Claus-Ofen 12 gegeben. Ein Teil des Claus-Ofen-Abgases wird über Leitung 13, durch Regelventil 14 mengenmäßig begrenzt, heiß vom Claus-Ofen abgezogen, während das restliche Claus-Ofen-Abgas

durch Verdampfen von Kesselspeisewasser 15 abgekühlt und über Leitung 18 abgezogen wird. Der durch Verdampfung des Kesselspeisewassers 15 erzeugte Dampf fällt in Leitung 16 an. Bei der Abkühlung auskondensierter elementarer Schwefel wird über Leitung 17 vom Claus-Ofen 12 abgezogen.

Das vorgekühlte Claus-Ofen-Abgas in Leitung 18 wird weiter abgekühlt, wobei wiederum elementarer Schwefel auskondensiert und über Leitung 20 abgezogen wird. Das nach der Abkühlung 19 in Leitung 21 vorliegende Claus-Ofen-Abgas wird mit heißerem Claus-Ofen-Abgas aus Leitung 13 vermischt und über Leitung 22 in den katalytischen Reaktor 23 eingespeist. Regelventil 14 wird dabei so eingestellt, daß der Gasstrom in Leitung 22 eine Temperatur von 170 bis 220°C aufweist. Diese Eintrittstemperatur des katalytischen Reaktors 23 liegt zwischen 1 und 10°C, vorzugsweise zwischen 3 und 5°C, über der Temperatur des Gasstromes in Leitung 21. Der vom katalytischen Reaktor 23 abgezogene Gasstrom 24 wird gekühlt (25), wobei durch die Kühlung 25 auskondensierter elementarer Schwefel über Leitung 26 abgezogen wird. Der innerhalb der Claus-Anlage rückgewonnene elementare Schwefel aus Leitungen 17, 20 und 26 wird in Leitung 10 zusammengeführt. Die Abkühlung 25 des Gasstromes 24 erfolgt nur soweit, daß der aus der Claus-Anlage zur thermischen Nachverbrennung 27 geführte Gasstrom 2 eine Temperatur von ca. 160°C aufweist. Über Leitung 28 wird Brenngas und über Leitung 29 Luft in die Nachverbrennung 27 eingespeist. Die in der thermischen Nachverbrennung 27 anfallende Wärme wird teilweise zur Erzeugung von Dampf 31 aus Kesselspeisewasser 30 genutzt. Das Abgas der Nachverbrennung wird über Leitung 3 in die Gaswäsche C geleitet. SO₂-Reichgas aus der Gaswäsche C wird über Leitung 5 zur Claus-Anlage zurückgeführt. Mit dem in Fig. 2 gezeigten Verfahren können Claus-Rohgasströme mit einem H₂S-Gehalt von 40 bis 100 Vol.-% verarbeitet werden. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff anstelle von Luft kann sogar Rohgas im Bereich von 20 bis 100 Vol.-% H₂S aufgearbeitet werden.

Das in Fig. 3 dargestellte Verfahren umfaßt eine ausschließlich thermische Claus-Anlage. In den Claus-Ofen 12 werden das Claus-Rohgas 1, Luft 11, Brennstoff 32 und zurückgeführtes SO₂-Reichgas 5 gegeben. Das Abgas 2 der Claus-Anlage wird - wie bereits im Zusammenhang mit dem Verfahrensschema von Fig. 2 ausgeführt - in eine Nachverbrennung und Gaswäsche geleitet. Das in Fig. 3 dargestellte Verfahren ermöglicht eine Aufarbeitung von Claus-Rohgasen mit einem H₂S-Gehalt von 80 bis 100 Vol.-% beim Einsatz von Luft, und von Claus-Rohgasen mit einem H₂S-Gehalt von 40 bis 100 Vol.-% beim Einsatz von reinem Sauerstoff.

Die in Fig. 4 gezeigte Claus-Anlage mit einem einzigen Reaktor ohne Claus-Ofen kann zur Aufarbeitung von relativ sauberen Claus-Rohgasströmen mit einem H_2S -Gehalt von 0,5 bis 20 Vol.-% eingesetzt werden. Der Rohgasstrom 1 wird abgekühlt (33) und über Leitung 34 vermischt mit dem von der Gaswäsche C rückgeführten SO_2 -Reichgas 5 über Leitung 35 in den katalytischen Reaktor 23 eingespeist. Der vom Reaktor abgezogene Gasstrom 24 wird gekühlt (25), wobei auskondensierter Schwefel über Leitung 10 abgezogen wird. Das Abgas der Claus-Anlage aus Leitung 2 wird anschließend - wie bereits im Zusammenhang mit dem Verfahrensschema von Fig. 2 ausgeführt - einer Nachverbrennung und einer Gaswäsche unterzogen.

Im in Fig. 5 gezeigten Verfahrensschema ist eine erfindungsgemäße physikalische Gaswäsche mit Strippung des Prozeßkondensats aus der Gaswäsche ausgeführt. Das Verfahrensschema in Fig. 5 stellt dabei ein Beispiel für die Gaswäsche C und Strippung D aus Fig. 1 dar. Das Claus-Abgas 3 wird mit Wasser aus Leitung 36 abgequench (37) und über Leitung 38 in den unteren Bereich der Waschsäule 40 eingespeist. Im unteren Bereich der Waschsäule 40 wird eine Wasserwäsche mit im wesentlichen aus Wasser bestehendem, vom Sumpf der Waschsäule 40 abgezogenem (43) und nach Abkühlung (41) wieder in den unteren Abschnitt der Waschkolonne 40 eingespeistem Prozeßkondensat 42 durchgeführt. Dieser Direktkontaktkühler im unteren Bereich der Waschsäule 40 senkt die Gastemperatur des Claus-Abgases weiter und scheidet gleichzeitig den überwiegenden Teil des aus der Claus-Reaktion entstandenen Wassers ab. Das nicht vom Prozeßkondensat 43 für den Wasserquench abgezweigte (36) oder für die Wasserwäsche über Leitung 42 abgetrennte Prozeßkondensat wird mit aus der Regenerierung anfallendem Prozeßkondensat in Leitung 44 vermischt und über Leitung 6 in die Strippsäule 45 eingespeist. Dort wird das Prozeßkondensat mit Verbrennungsluft 7 für die Nachverbrennung gestrippt. Aus dem Prozeßkondensat 6 in der Strippsäule 45 ausgestrippte Schwefelkomponenten werden mit der Verbrennungsluft über Leitung 8 von der Strippsäule 45 zur Nachverbrennung geleitet. Vom Fuß der Strippsäule 45 wird gereinigtes Prozeßkondensat über Leitung 9 abgezogen, das beispielsweise zu Kesselspeisewasser aufgearbeitet werden kann. Ein Teil des gestrippten und vom Fuß der Strippkolonne 45 abgezogenen Prozeßkondensats wird über Leitung 48 auf den Kopf der Waschsäule 40 aufgegeben. Dieser Prozeßkondensatsstrom dient zur Rückwäscherung des Waschmittels am Kopf der Waschsäule 40, so daß vom Kopf der Waschsäule 40 Schwefel- und Absorptionsmittel-freies Reingas 4 abgezogen wird. Über Leitung 50 wird mit Kühlwasser vorgekühltes (49) physikalisch wirkendes Absorptionsmittel in die Waschkolonne 40 eingeleitet. Oberhalb des Kaminbodens, der den eigentlichen Waschbereich der Waschsäule 40 vom Direktkontaktkühler im unteren Bereich

abtrennt, wird Absorptionsmittel über Leitung 51 von der Waschsäule 40 abgezogen. Beladenes Absorptionsmittel aus Leitung 51 wird im Wärmetauscher 52 gegen regeneriertes Absorptionsmittel aus Leitung 58 angewärmt und über Leitung 53 in die Regenerierkolonne 57 eingespeist. Regeneriertes Absorptionsmittel wird vom Sumpf der Regenerierkolonne 57 über Leitung 54 abgezogen und zu einem Teil über Leitung 55 im Aufkocher 56 mit Niederdruckdampf angewärmt und erneut in die Regenerierkolonne 57 eingespeist. Der Aufkocher 56 wird dabei durch Abwärme mit einem Temperaturniveau von ca. 100 bis 140°C beheizt, z.B. durch den in Durchströmungsrichtung letzten Schwefelkondensator der Claus-Anlage anfallenden Niederdruckdampf. Das Überkopfprodukt der Regenerierkolonne 57 wird abgekühlt (59) und über Leitung 60 dem Abscheider 61 zugeführt. Im Abscheider 61 vom Überkopfprodukt der Regenerierkolonne 57 auskondensiertes Kondensat wird über Leitung 63 zum Kopf der Regenerierkolonne 57 zurückgeführt. Vom Abscheider 61 wird SO₂-Reichgas abgezogen und über den Kompressor 62, üblicherweise eine Wasserringpumpe, zur Claus-Anlage über Leitung 5 zurückgefördert. Vom oberen Bereich der Regenerierkolonne 57 wird oberhalb des Kaminbodens über Leitung 54 Prozeßkondensat abgezogen und über Leitung 6 in die Strippsäule 45 geführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschwefelung eines zumindest H_2S -haltigen Rohgasstromes in einer Claus-Anlage, einer Nachverbrennung des Claus-Abgases und einer Gaswäsche des Abgases der Nachverbrennung zur SO_2 -Entfernung, wobei durch die Gaswäsche gewonnenes SO_2 vor die Claus-Anlage zurückgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß innerhalb der Claus-Anlage zwischen 60% und 90%, vorzugsweise zwischen 67% und 85%, besonders bevorzugt zwischen 67% und 80%, des im Rohgas enthaltenen Schwefels in der Claus-Anlage direkt vom Rohgas abgeschieden und zwischen 33% und 10%, vorzugsweise zwischen 25% und 10%, besonders bevorzugt zwischen 20% und 15%, des ursprünglich im Rohgas enthaltenen Schwefels als SO_2 zurückgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaswäsche zur SO_2 -Entfernung mit einem physikalisch wirkenden Absorptionsmittel betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom des Rohgases unter Umgehung der Claus-Anlage direkt in die Nachverbrennung geleitet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Claus-Anlage neben einem Claus-Ofen einen oder mehrere katalytische und/oder thermische Reaktoren zur Schwefelerzeugung und Kondensatoren zur Schwefelgewinnung enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der erste katalytische Reaktor mit einer Eintrittstemperatur von 170 bis 220°C gefahren wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittstemperatur des ersten katalytischen Reaktors zwischen 1 und 10°C, vorzugsweise zwischen 3 und 5°C, über der Austrittstemperatur eines vorgeschalteten Kondensators zur Schwefelgewinnung liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Claus-Anlage ausschließlich thermische Stufen für die Schwefelerzeugung und gegebenenfalls Kondensatoren zur Schwefelgewinnung verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der in Durchströmungsrichtung letzte Kondensator zur Schwefelgewinnung bei einer Temperatur zwischen 130°C und 170°C, vorzugsweise zwischen 140°C und 160°C, betrieben wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Claus-Ofen bei einer Temperatur zwischen 850 und 1300°C, vorzugsweise zwischen 900 und 1100°C, betrieben wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Claus-Anlage aus einer Direkt-Oxidations-Claus-Anlage besteht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine katalytische oder thermische Nachverbrennung eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß im Claus-Abgas enthaltene, brennbare Komponenten wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, CO, H₂, Schwefeldampf, H₂S, CS₂, COS, NH₃ und HCN als Brenngas verwendet werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls in der Anlage anfallendes Sauerwasser-Stripper-Abgas als Brenngas verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Nachverbrennung durch Reaktion entstehendes Wasser vor der Gaswäsche zur SO₂-Entfernung auskondensiert und zur Kühlung dieser Gaswäsche eingesetzt wird.

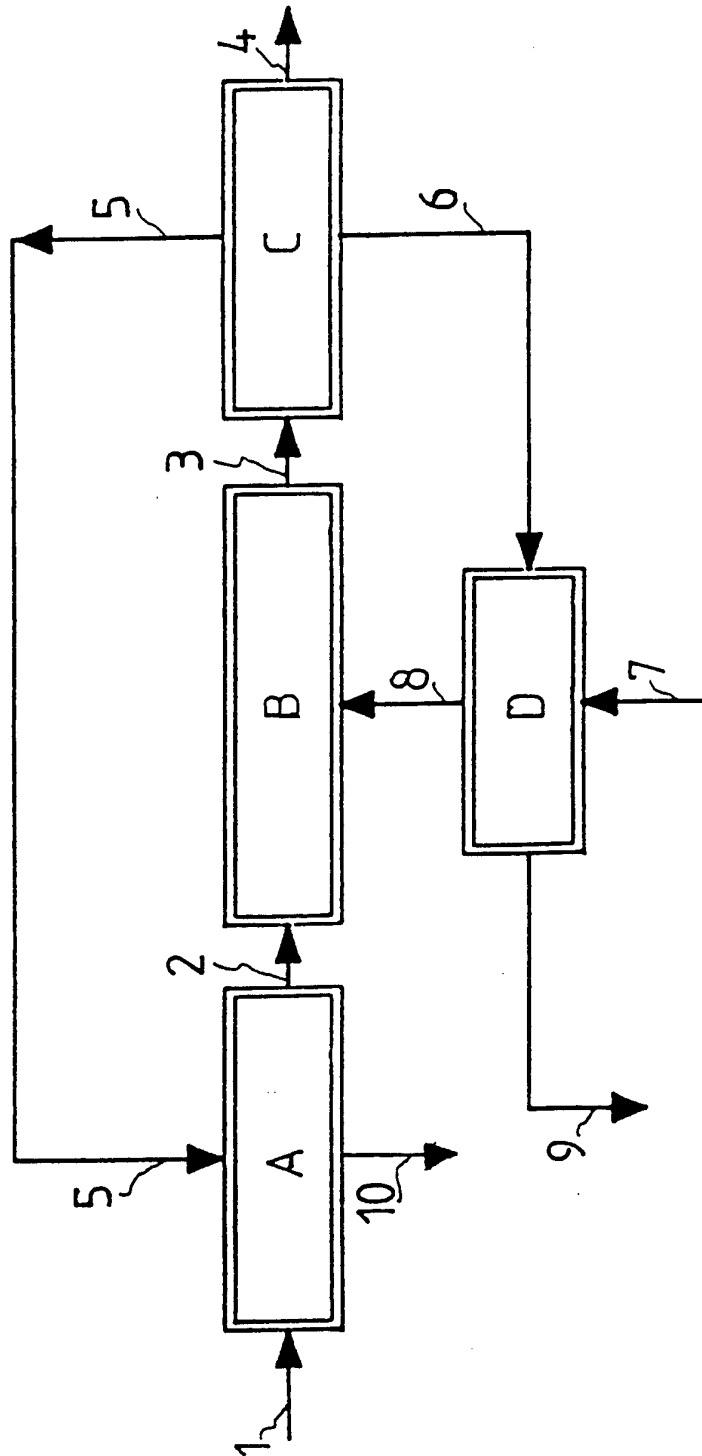


Fig. 1

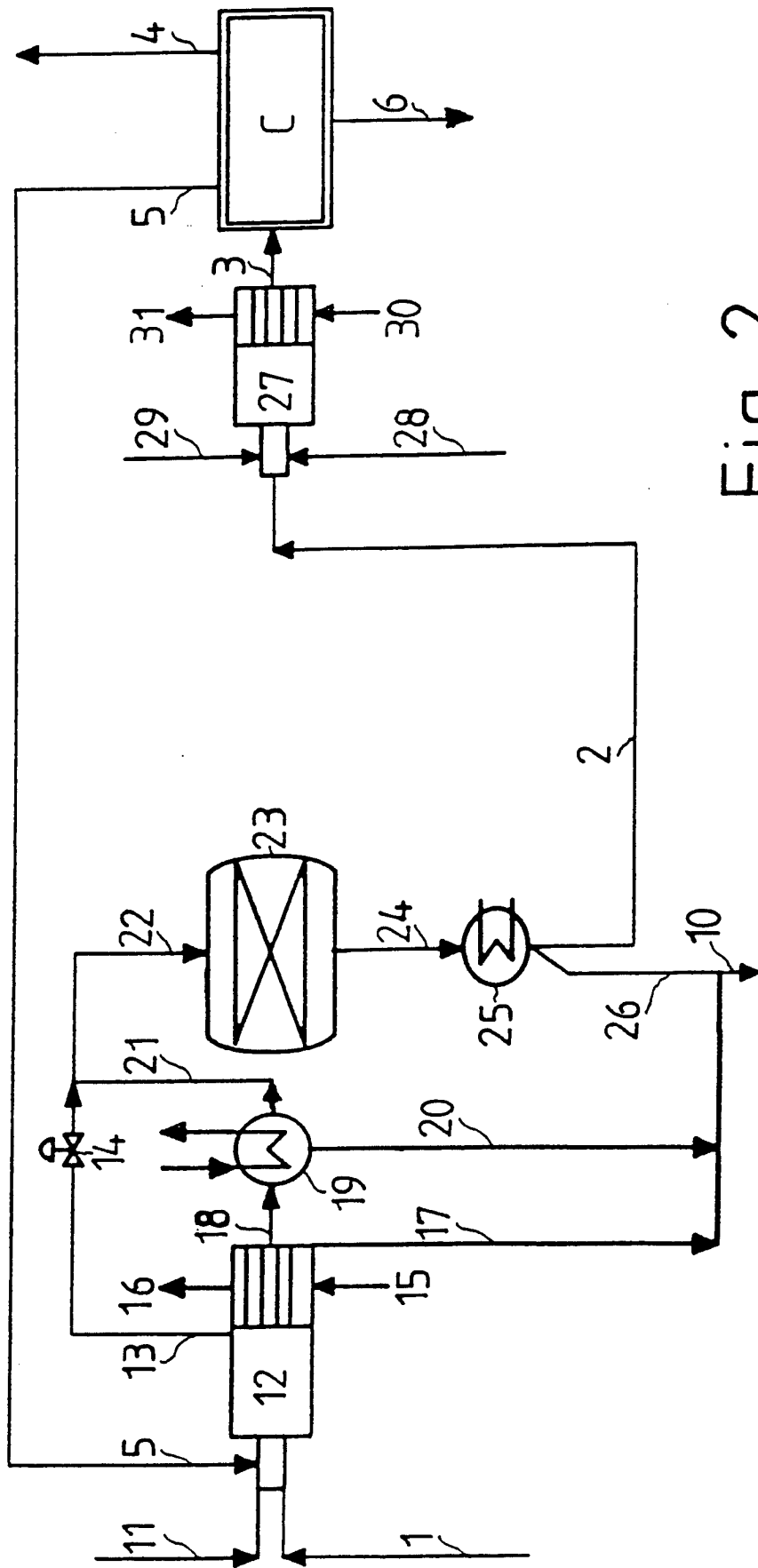


Fig. 2

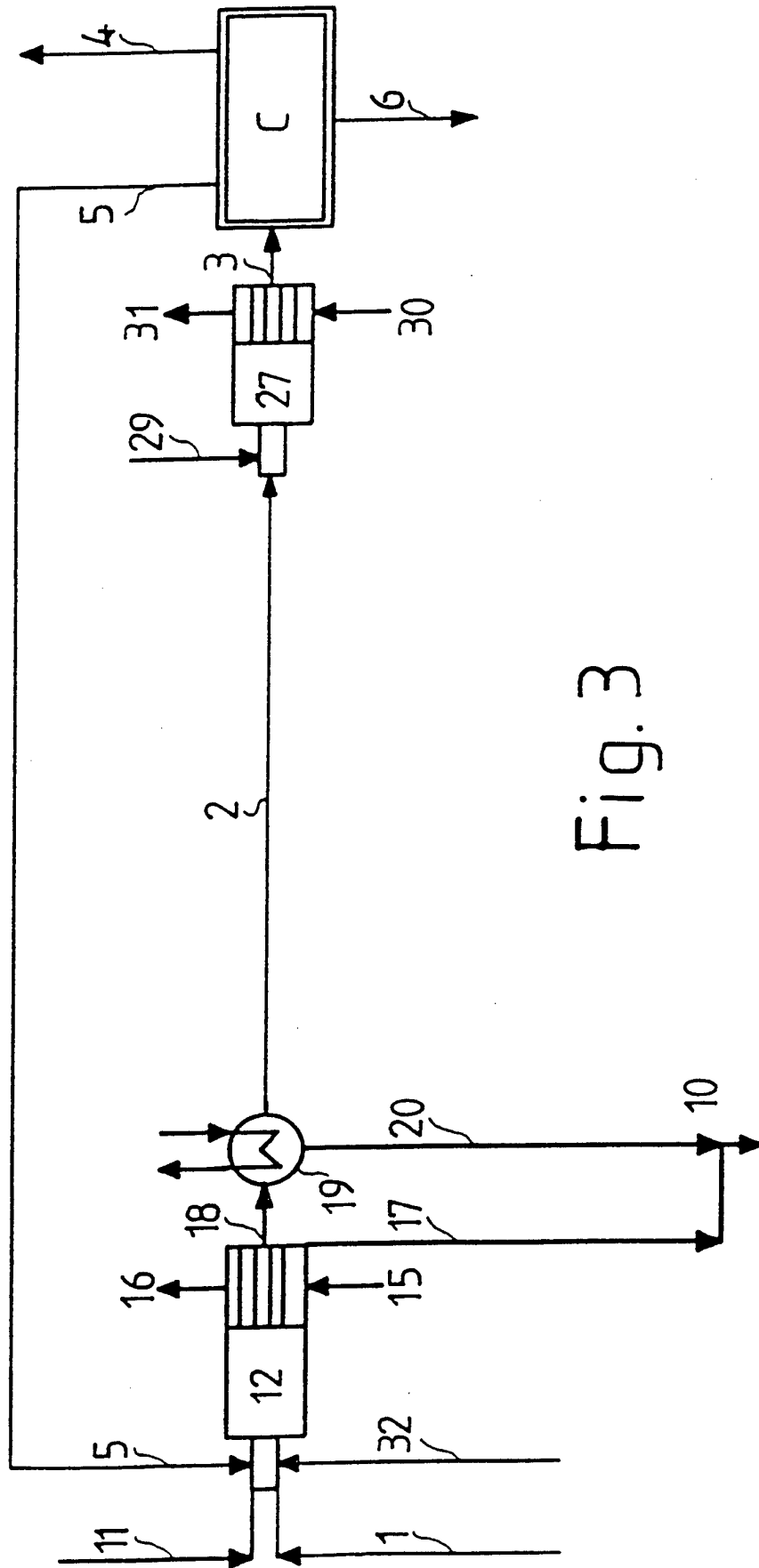


Fig. 3

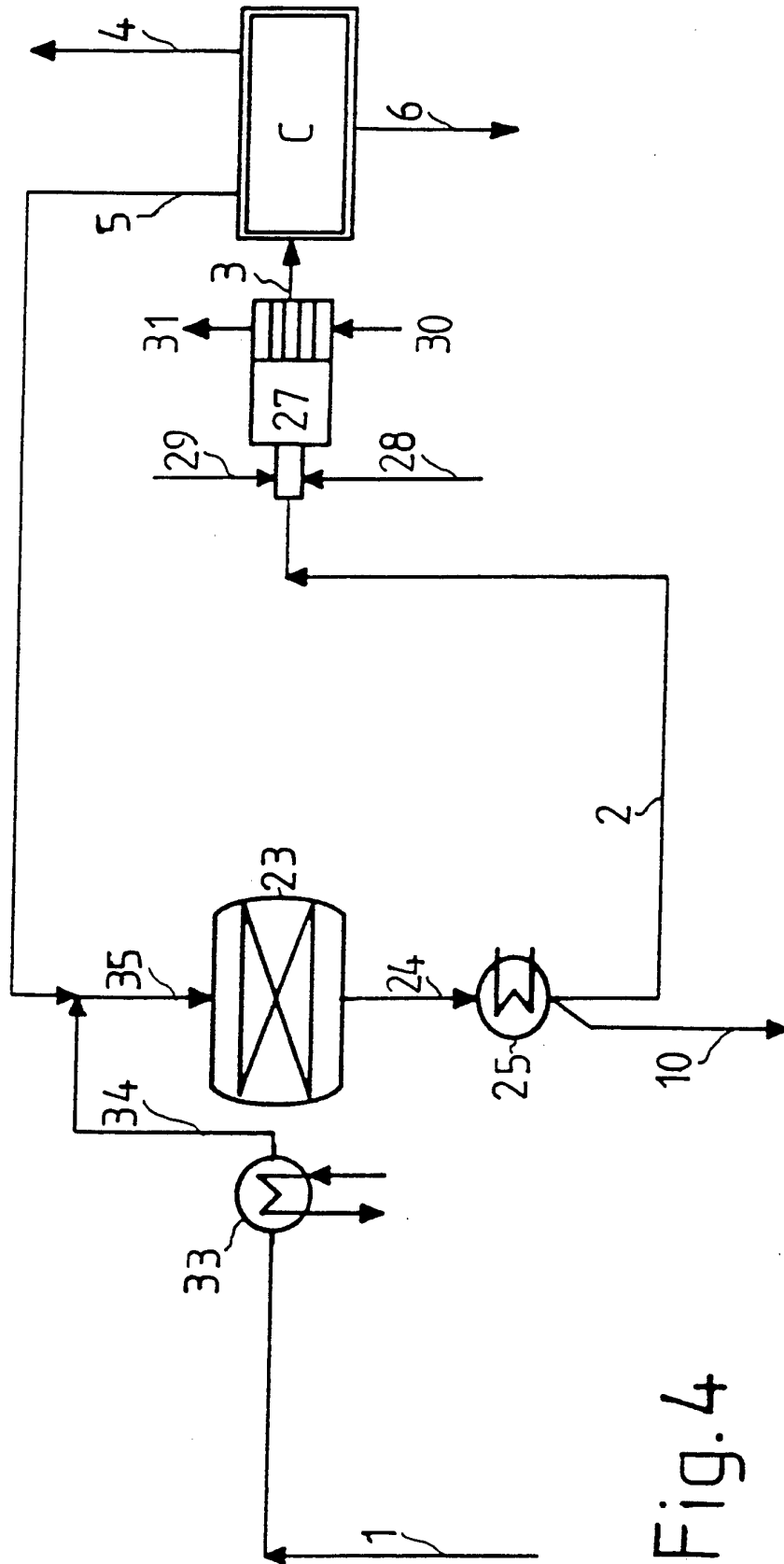


Fig. 4

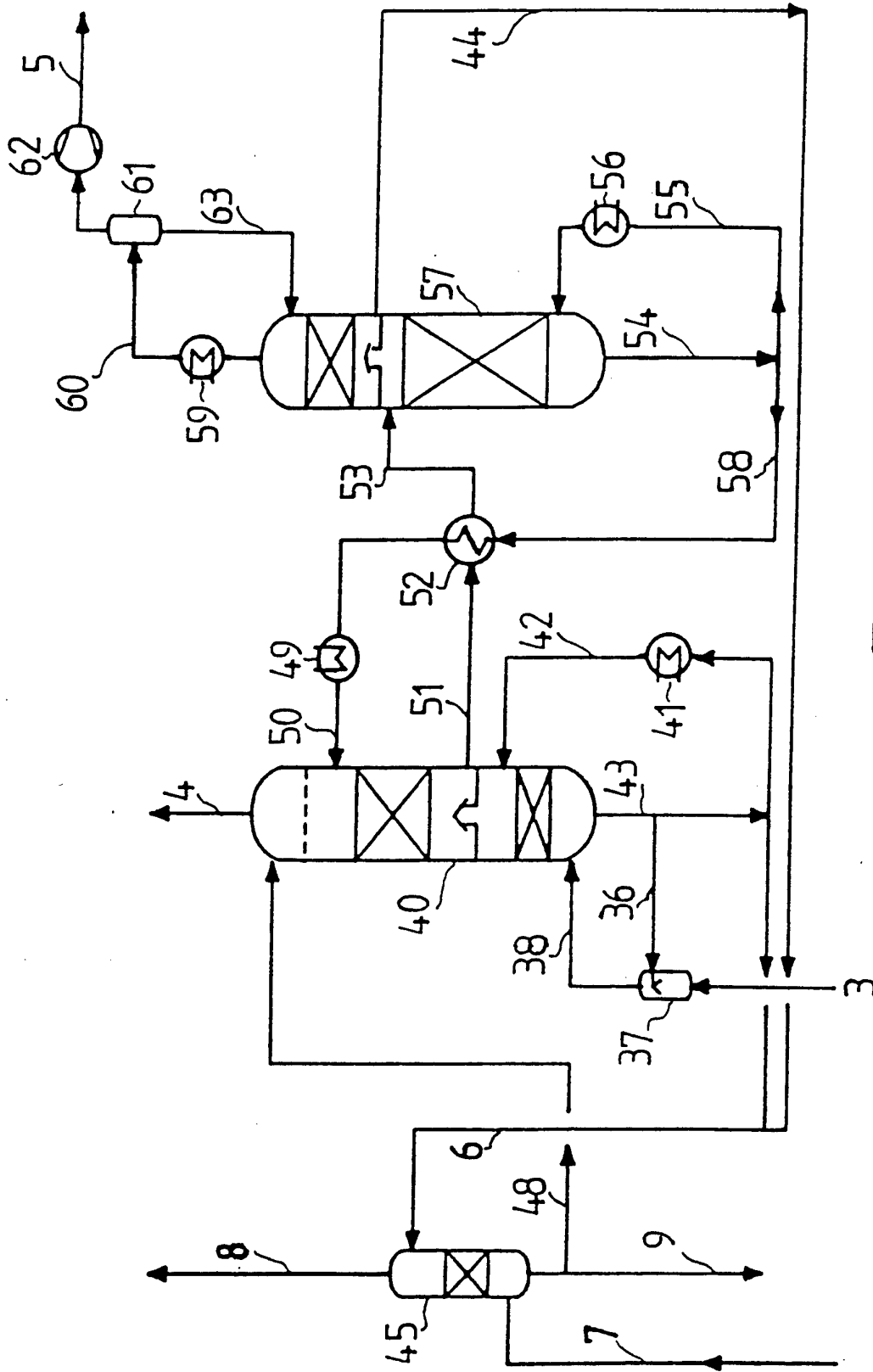


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/03300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C01B17/04 B01D53/34

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 5 C01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 141 169 (LINDE) 15 May 1985	1,2, 4-10,14
Y	see the whole document	3,11-13
Y	U.H.F. SANDER ET AL. 'Sulphur, Sulphur dioxide & Sulphuric Acid' 1984, BRITISH SULPHUR CORP., LONDON (GB) see page 56, paragraph 2 - page 58, paragraph 1	11
Y	LINDE BERICHTE AUS TECHNIK UND WISSENSCHAFT vol. 63, 1989, WIESBADEN (DE) pages 13 - 15 M.P. HEISEL ET AL. 'Das Clintox-Verfahren zur Reinigung von Claus-Abgasen' see the whole document	3,12,13

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 11 March 1994	Date of mailing of the international search report 18.04.94
--------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------

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 Zalm, W
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 93/03300

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,38 42 599 (LINDE) 21 June 1990 see the whole document ---	13
A	EP,A,0 049 008 (METALLGESELLSCHAFT) 7 April 1982 see claims 1,2,4 ---	3
A	EP,A,0 160 332 (METALLGESELLSCHAFT) 6 November 1985 ---	
A	EP,A,0 252 497 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 13 January 1988 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0141169	15-05-85	DE-A- 3333933	04-04-85
		CA-A- 1257074	11-07-89
		DE-A- 3468007	21-01-88
		US-A- 4795620	03-01-89

DE-A-3842599	21-06-90	US-A- 5035810	30-07-91

EP-A-0049008	07-04-82	DE-A- 3036132	06-05-82
		JP-A- 57084719	27-05-82
		US-A- 4405593	20-09-83

EP-A-0160332	06-11-85	DE-A- 3415722	31-10-85
		CA-A- 1234963	12-04-88
		US-A- 4632819	30-12-86

EP-A-0252497	13-01-88	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C01B17/04 B01D53/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C01B B01D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 141 169 (LINDE) 15. Mai 1985	1,2, 4-10,14
Y	siehe das ganze Dokument	
Y	siehe das ganze Dokument	3,11-13
Y	U.H.F. SANDER ET AL. 'Sulphur, Sulphur dioxide & Sulphuric Acid' 1984, BRITISH SULPHUR CORP., LONDON (GB) siehe Seite 56, Absatz 2 - Seite 58, Absatz 1	11
Y	LINDE BERICHTE AUS TECHNIK UND WISSENSCHAFT Bd. 63, 1989, WIESBADEN (DE) Seiten 13 - 15 M.P. HEISEL ET AL. 'Das Clintox-Verfahren zur Reinigung von Claus-Abgasen' siehe das ganze Dokument	3,12,13
	-/--	

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

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

11. März 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,A,38 42 599 (LINDE) 21. Juni 1990 siehe das ganze Dokument ---	13
A	EP,A,0 049 008 (METALLGESELLSCHAFT) 7. April 1982 siehe Ansprüche 1,2,4 ---	3
A	EP,A,0 160 332 (METALLGESELLSCHAFT) 6. November 1985 ---	
A	EP,A,0 252 497 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 13. Januar 1988 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03300

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0141169	15-05-85	DE-A- 3333933	04-04-85
		CA-A- 1257074	11-07-89
		DE-A- 3468007	21-01-88
		US-A- 4795620	03-01-89
-----	-----	-----	-----
DE-A-3842599	21-06-90	US-A- 5035810	30-07-91
-----	-----	-----	-----
EP-A-0049008	07-04-82	DE-A- 3036132	06-05-82
		JP-A- 57084719	27-05-82
		US-A- 4405593	20-09-83
-----	-----	-----	-----
EP-A-0160332	06-11-85	DE-A- 3415722	31-10-85
		CA-A- 1234963	12-04-88
		US-A- 4632819	30-12-86
-----	-----	-----	-----
EP-A-0252497	13-01-88	KEINE	
-----	-----	-----	-----