



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C01B 3/48, 3/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/13796 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. August 1992 (20.08.92)
---	-----------	--

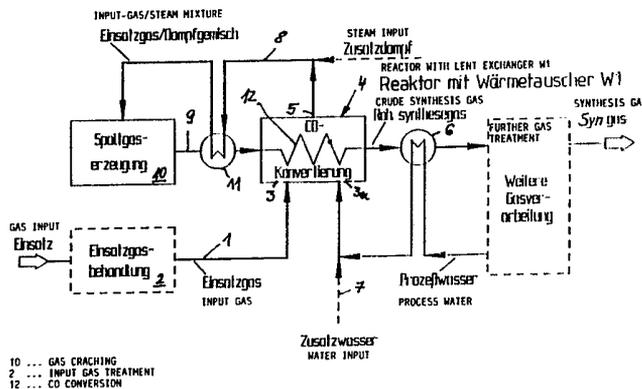
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00249</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 1992 (05.02.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 03 831.2 8. Februar 1991 (08.02.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Straße 15, D-4600 Dortmund 1 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HEDERER, Hartmut [DE/DE]; Driverweg 12, D-4600 Dortmund 50 (DE). HERBORT, Hans-Joachim [DE/DE]; Unnaerstraße 65b, D-5758 Fröndenberg (DE).</p>	<p>(74) Anwälte: MEINKE, Julius usw. ; Westenhellweg 67, D-4600 Dortmund 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
--	---

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING RAW SYNTHESIS GAS FROM INPUT GAS CONTAINING HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINES ROHSYNTHESEGASES AUS KOHLENWASSERSTOFFHALTIGEM EINSATZGAS

(57) Abstract

The invention concerns a process for the production of raw synthesis gas from hydrocarbon-containing input gas by steam reforming and/or partial oxidation (2) and subsequent CO-conversion (4), the input gas (1) being saturated using evaporating process water and the water content optionally being increased further with steam. The aim of the invention is to propose a process in which unpurified process water is used in a CO-conversion instead of being subjected to a treatment operation, control of the exothermic reaction is improved and the equipment simplified. This aim is achieved by virtue of the fact that the exothermic CO-conversion reaction (2) is cooled simultaneously by the evaporating/vaporizing process water (3a) and the input gas (3).



(57) Zusammenfassung

Mit einem Verfahren zur Erzeugung eines Rohsynthesegases aus Kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas durch Dampfreformierung und/oder partielle Oxidation (2) und anschließende CO-Konvertierung (4), wobei das Einsatzgas (1) durch verdampfendes Prozesswasser aufgesättigt und ggf. mit Dampf angereichert wird, soll eine Lösung geschaffen werden, mit der ungereinigtes Prozesswasser statt in einer Prozesswasseraufbereitung in einer CO-Konvertierung genutzt, die Führung der exothermen Reaktion verbessert und der apparative Aufwand gemindert wird. Dies wird dadurch erreicht, dass die exotherm verlaufende CO-Konvertierungsreaktion (12) gleichzeitig durch verdunstendes/verdampfendes Prozesswasser (3a) und das Einsatzgas (3) gekühlt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

"Verfahren zur Erzeugung eines Rohsynthesegases
aus kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas"

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Erzeugung eines Rohsynthesegases aus kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas durch Dampfreformierung und/oder partielle Oxidation und anschließende CO-Konvertierung, wobei das Einsatzgas durch verdampfendes Prozeßwasser aufgesättigt und ggf. mit Dampf angereichert wird.

Zur Erzeugung von Synthesegasen oder Wasserstoff werden vorwiegend gasförmige Kohlenwasserstoffe eingesetzt, denen Dampf zugemischt wird und die in einem der genannten Verfahrensschritte, ggf. unter Verwendung eines sauerstoffhaltigen Gases, zu Spaltgas umgesetzt werden. Das Spaltgas enthält vorwiegend Wasserstoff H_2 , Kohlenmonoxid CO , Kohlendioxid CO_2 , Wasserdampf und ggf. Stickstoff. In einem der Spaltgas-erzeugung folgenden Verfahrensschritte wird das Kohlenmonoxid CO katalytisch zu CO_2 konvertiert gemäß der Beziehung $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + \Delta(H)$. Diese Reaktion verläuft exotherm. Im Verlauf weiterer Prozeßschritte erfolgt eine Kühlung des konvertierten Gases und eine Kondensation des Gleichgewichtsdampfes. Dieses Kondensat wird abgeschieden und kann als Prozeßwasser eingesetzt werden. Dieses Prozeßwasser wird üblicherweise einer mehrstufigen Reinigung unterzogen und dann den Dampfkesseln der Anlage als Speisewasser

wieder zugeführt.

Zum Stand der Technik sei auf die DE-A-15 92 281 hingewiesen, die sich mit der Konvertierung von Kohlenmonoxid mittels Wasserdampfes beschäftigt. Die Literaturstelle "JP-2 188 405-A Patent Abstracts of Japan, C-767, Oct. 4, 1990, Vol. 14, No. 459" beschreibt die unmittelbare Einspritzung von Wasser in die Katalysatorschüttung.

In jüngerer Zeit wurden Systeme entwickelt, bei denen dieses Prozeßwasser im wesentlichen ungereinigt erhitzt und dann in einer Füllkörperkolonne oder einem Saturierer im Gegenstrom zum Einsatzgas zugeführt wurde, um es mit Dampf zu sättigen.

Eine Methode der Wiederverwendung von Prozeßwasser ohne vorherige Reinigung wird beschrieben von Spangler & Laub in European Patent Application 0 235 429. Dabei wird Prozeßwasser in die führenden Rohre eines Rohrwärmetauschers eingespritzt, der vom Rauchgas eines Reformers oder von dem aus einer adiabaten Konvertierung austretenden Gas beheizt wird. Nachteilig bei diesem System ist, daß zur optimalen Verdampfung ein kompliziertes Wasseraufgabesystem erforderlich ist, daß zur völligen Verdampfung eine Wasserrezirkulation mit Pumpe erforderlich ist und daß die Zweiphasenströmung in parallelen Rohrwegen eine aufwendige, dieser Strömungsform entsprechende Gestaltung des Wärmetauschers erforderlich macht.

Darüber hinaus muß bei Anwendung dieses Systems im Abgasstrom einer Konvertierung bei dieser Konvertierung auf die Vorteile der isothermen Reaktionsführung verzichtet werden.

Eine weitere, diesem Aspekt Rechnung tragende Methode wird in einem Artikel der Firma ICI im Journal "Nitrogen", Ausgabe März-April 89 unter dem Titel "LCA: breaking the mould at Severnside" vorgeschlagen. Nachteilig bei diesem System ist der große apparative Aufwand, der benötigte große, durch Pumpen zu gewährleistende und energieverbrauchende Wasserkreislauf sowie die an die Sattedampftemperatur des Prozeßwassers gebundene Konvertierungstemperatur.

In einer weiteren Publikation vom 22.08.1990 "Process Condensate Purification in Ammonia Plants" by Jörgen Madsen, die auf dem AIChE 1990 Summer National Meeting in San Diego, USA, Paper No. 100 d vorgestellt wurde, ist der Stand der Technik in der Verwendung von Prozeßwasser schließlich umfassend dargestellt.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der ungereinigtes Prozeßwasser statt in einer Prozeßwasseraufbereitung in einer CO-Konvertierung genutzt und die Führung der exothermen Reaktionen verbessert und der apparative Aufwand gemindert wird.

Mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die exotherm verlaufende CO-Konvertierungsreaktion gleichzeitig durch verdunstendes/verdampfendes Prozeßwasser und das Einsatzgas gekühlt wird.

Durch diese Art der Verfahrensführung wird u.a. erreicht, daß zum einen die exotherme Reaktion gekühlt wird, zum anderen das Prozeßwasser wenigstens zum Teil gleichzeitig seine Wärme an das es blasenförmig durchsetzende Einsatzgas abgibt, wobei sich dieses gleichzeitig mit Dampf aufsättigt.

Das die Konvertierung verlassende Rohsynthesegas kann direkt abgekühlt oder weiteren Verfahrensstufen zugeführt werden, wobei gewöhnlich durch Abkühlung der Gleichgewichtsdampf auskondensiert wird, das Kondensat abgeschieden und als Prozeßwasser dem Prozeß wieder zugeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren erreicht so die Sättigung des Einsatzgases ohne Verwendung zusätzlicher Apparaturen, wie Befeuchter und Wärmetauscher, und ohne Verwendung von Rezirkulationspumpen. Es wird ferner erreicht, daß in den Dampf-/Gasblasen der Dampfdruck gegenüber einer Verdampfung deutlich herabgesetzt wird und somit die Konvertierungstemperatur bei gleichem Spaltgasdruck abgesenkt werden kann. Es ist ferner von Vorteil, daß besonders in Bereichen auslaufender

und sich dem Gleichgewicht nähernder Reaktion durch die Gasblasen eine wärmeübergangsfördernde Turbulenz erzeugt wird. Es ist auf diese Weise sogar gegeben, daß die Temperatur des konvertierenden Gases mit fortschreitender Reaktion abnimmt und so das Konvertierungsergebnis besser als bei einer ideal isotherm geführten Reaktion ausfällt.

Weitere Vorteile ergeben sich aus den Unteransprüchen. Dabei ist es von Vorteil, mit der Kühlung der exotherm verlaufenden Reaktion eine Sättigung des Einsatzgases und/oder eine Erzeugung von Überschuldampf vorzunehmen, wie dies die Erfindung ebenfalls vorsieht. Zweckmäßig wird die Kühlung des konvertierenden Spaltgases oder des Syntheseproduktes mit dem sich aufsättigenden Einsatzgas im Gegenstrom vorgenommen. Das Einsatzgas kann aber auch im Gleich- oder im Kreuzstrom mit dem konvertierenden Spaltgas geführt werden.

Es ist weiterhin vorteilhaft, daß das Verfahren erlaubt, mit einer beliebigen Temperatur des Einsatzgases im Bereich von 60 bis 440°C in die Wasserseite des CO-Konverters einzutreten und/oder daß die Temperatur des aus der Konvertierung austretenden Synthesegases kleiner/gleich der Temperatur des in die Konvertierung eintretenden Spaltgases gehalten wird.

Der Druck des die Konvertierung kühlenden Wasser/Gasgemisches kann je nach Art und Druckverlust der Spaltgaserzeu-

gung nur geringfügig über dem des zu konvertierenden Spaltgases liegen, nicht mehr als 5 bar, vorzugsweise nicht mehr als 2,5 bar.

Strömungsführung und Wahl der Eintrittstemperatur des Einsatzgases in die Wasserseite des Konverters ermöglichen eine Prozeßführung, bei der die Austrittstemperatur des Rohsynthesegases aus dem CO-Konverter gleich oder kleiner der Eintrittstemperatur des Spaltgases in den CO-Konverter ist.

Eine weitere, in diesem Sinne vorteilhafte Ausgestaltung des Prozesses besteht darin, daß innerhalb des CO-Konverters das zu verdampfende Wasser nach dem Prinzip eines natürlichen Umlaufes gefahren wird, wobei die Wasserstandsregelung so gestaltet wird, daß durch unterschiedliche Wasserstände der inneren Zirkulation unterschiedliche Widerstände entgegengesetzt werden, wodurch ein weiteres, das Reaktionsprofil beeinflussendes Element geschaffen wird.

Ferner ist das Verfahren geeignet, je nach Drucklage der Spaltgaserzeugung einen Hochtemperatur-, einen Mitteltemperatur- oder Tieftemperaturkatalysator zu verwenden. Die Drucklage der Spaltgaserzeugung hat einen wesentlichen Einfluß auf die Temperaturlage der CO-Konvertierung, da das in der CO-Konvertierung erzeugte Gas-/Dampfgemisch einerseits ein druckabhängiges Kühlmittel der CO-Konvertierung und anderer-

seits einen Einsatz in die Spaltgaserzeugung darstellt.

Infolge der Gegebenheiten, im Verlaufe der Reaktion eine fallende Temperatur erzeugen zu können, ist es weiterhin vorteilhaft, einen für die jeweilige Temperaturlage geeigneten Katalysator nacheinander in Strömungsrichtung des zu konvertierenden Gases anzuordnen, z.B. einen Mitteltemperaturkatalysator als erste Schicht und einen Tieftemperaturkatalysator als zweite Schicht.

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens ist es zweckmäßig, das Prozeßwasser vorzuwärmen, z.B. durch das aus der CO-Konvertierung austretende Rohsynthesegas, auch kann es je nach CO-Gehalt des Spaltgases erforderlich werden, dem Prozeßwasser ein Zusatzwasser zuzuführen. Das Zusatzwasser wird erforderlichenfalls durch Abwärme, die bei der nachgeschalteten weiteren Gasverarbeitung anfällt, vorgewärmt. Auch kann es erforderlich werden, dem Gas-/Dampfgemisch aus der Konvertierung einen Zusatzdampf zuzuführen, um die Belange der Spaltgaserzeugung zu befriedigen.

Je nach Art der Spaltgaserzeugung kann die gewünschte Eintrittstemperatur des Spaltgases in die CO-Konvertierung eingestellt werden durch vorteilhaftem Wärmeaustausch, z.B. Dampferzeugung oder Vorwärmung des Gas-/Dampfgemisches, das zur Spaltgaserzeugung geht, oder beides oder Vorwärmung ande-

rer geeigneter Prozeßströme. Die hier beispielhaft beschriebene Anwendung des Erfindungsgedankens stellt nur eine der möglichen Anwendungen dar. So ist es auch möglich, andere exotherm verlaufende Prozesse entsprechend zu gestalten, sofern sich die Reaktionswärme mit den Maßnahmen der Erfindung abführen läßt.

Die Erfindung ist als Beispiel in der Figur näher dargestellt. Diese zeigt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Prozesses.

Diese Figur stellt eine der möglichen Varianten des Verfahrens dar. Einsatzgas 1, im allgemeinen entschwefeltes Erdgas, tritt nach Durchlaufen einer Einsatzgasbehandlung 2 im Bereich von 60 bis 440°C in die Prozeßwasserseite 3 eines CO-Konvertierungsreaktors 4 ein und wird dort fein verteilt. Auf ihrem Weg zur Ausgangsseite 5 der CO-Konvertierung 4 sättigen sich die Gasblasen mit verdampfendem Prozeßwasser auf.

Das Prozeßwasser wird aus dem Rohsynthesegas durch Kühlung und Kondensation abgetrennt, im Wärmetausch 6 vom Rohsynthesegas aufgewärmt, ggf. mit Zusatzwasser 7 gemischt, und ebenfalls der Prozeßwasserseite 3a der CO-Konvertierung 4 zugeführt. Einsatzgas und Prozeßwasser nehmen durch Erwärmung, Befeuchtung und Verdampfung die Reaktionswärme der Konvertierungsreaktion vollständig auf.

Das die CO-Konvertierung verlassende Einsatzgas/Dampf-Gemisch 8 wird vom Austrittsstrom 9 aus der Spaltgaserzeugung 10 weiter im Austausch 11 erhitzt. Dabei wird der Strom 9 auf die Konvertierungseintrittstemperatur abgekühlt. Das in die CO-Konvertierung eintretende Spaltgas wird in mit handelsüblichen Katalysatoren gefüllte Passagen 12 geleitet und gibt dort die in den Passagen entstandene Reaktionswärme an das die Passagen kühlende Gemisch aus Wasser, Einsatzgas und Dampf ab.

Das vorgewärmte Einsatzgas/Dampf-Gemisch tritt, ggf. nach Beifügen eines Zusatzdampfes in die Spaltgaserzeugung ein. Es gibt eine Vielzahl von Spaltgaserzeugungen, allotherme und autotherme sowie Kombinationen aus beiden, die dem Fachmann wohl bekannt sind. Für das hier vorgestellte Verfahren ist es weitgehend unerheblich, um welche Spaltgaserzeugung es sich dabei handelt, sofern der Einsatz aus leichten gasförmigen Kohlenwasserstoffen, z.B. Erdgas, besteht. Das erzeugte Spaltgas wird nach Abkühlung der CO-Konvertierung zugeführt.

Beispiel:

Einsatzgas ist trockenes, schwefelfreies Erdgas. Dieser Einsatzgasstrom (24252 kg/h) wird in den mit Wasser gefüllten

Teil des Reaktors (4) (mit integriertem Wärmeaustauscher W1) direkt eingeblasen. Durch die Aufsättigung des Einsatzgases wird dem Wasser Wärme entzogen, die aber gleichzeitig von dem inneren Wärmeaustauscher W1 dem Wasser wieder zugeführt und die aus der Wärmetönung der CO-Konvertierung entstammt. Das trockene Einsatzgas sättigt sich unter Druck entsprechend der Wassertemperatur mit Wasserdampf. Im Wasser stellt sich bei einem Massenstrom von 65601 kg/h und der intensiven Vermischung des Wassers durch die aufsteigenden Einsatzgasblasen eine gleichmäßige Temperatur von ca. 223°C ein. Der Wasserspiegel im Reaktor (4) wird mittels Zusatzwasser konstant gehalten.

Das in die Passagen (12) eintretende und reagierende Spaltgas wird laufend durch Wärmeaustausch mit dem umgebenden Wasser, Dampf und dem im Gegenstrom geführten Einsatzgas gekühlt. Das gesättigte Einsatzgas (89853 kg/h) tritt mit ca. 223°C und ca. 42 bar abs. aus dem mit Wasser gefüllten Teil des Reaktors (4) aus und tritt dann in die Synthesegaserzeugung ein, wobei Methan mit Wasser zu CO und H₂ katalytisch gespalten wird, dann abgekühlt und mit ca. 440°C in den Reaktor (4) geführt wird. Im Reaktor (4) werden 26960 kg/h CC und 15844 kg/h Wasser zu 38707 kg/h CO₂ und 1772,4 kg/h Wasserstoff umgewandelt. Ein Rest von 2324,6 kg/h CO bleibt und wird im Rahmen der weiteren Gasverarbeitung in der nachfolgenden Methanisierung umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung eines Rohsynthesegases aus kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas durch Dampfreformierung und/oder partielle Oxidation und anschließende CO-Konvertierung, wobei das Einsatzgas durch verdampfendes Prozeßwasser aufgesättigt und ggf. mit Dampf angereichert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die exotherm verlaufende CO-Konvertierungsreaktion gleichzeitig durch verdunstendes/verdampfendes Prozeßwasser und das Einsatzgas gekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Kühlung der exotherm verlaufenden Reaktion eine Sättigung des Einsatzgases und/oder eine Erzeugung von Überschußdampf vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlung des konvertierenden Spaltgases oder des Syntheseproduktes mit dem sich aufsättigenden Einsatzgas im Gleich-, Kreuz- oder Gegenstrom vorgenommen wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

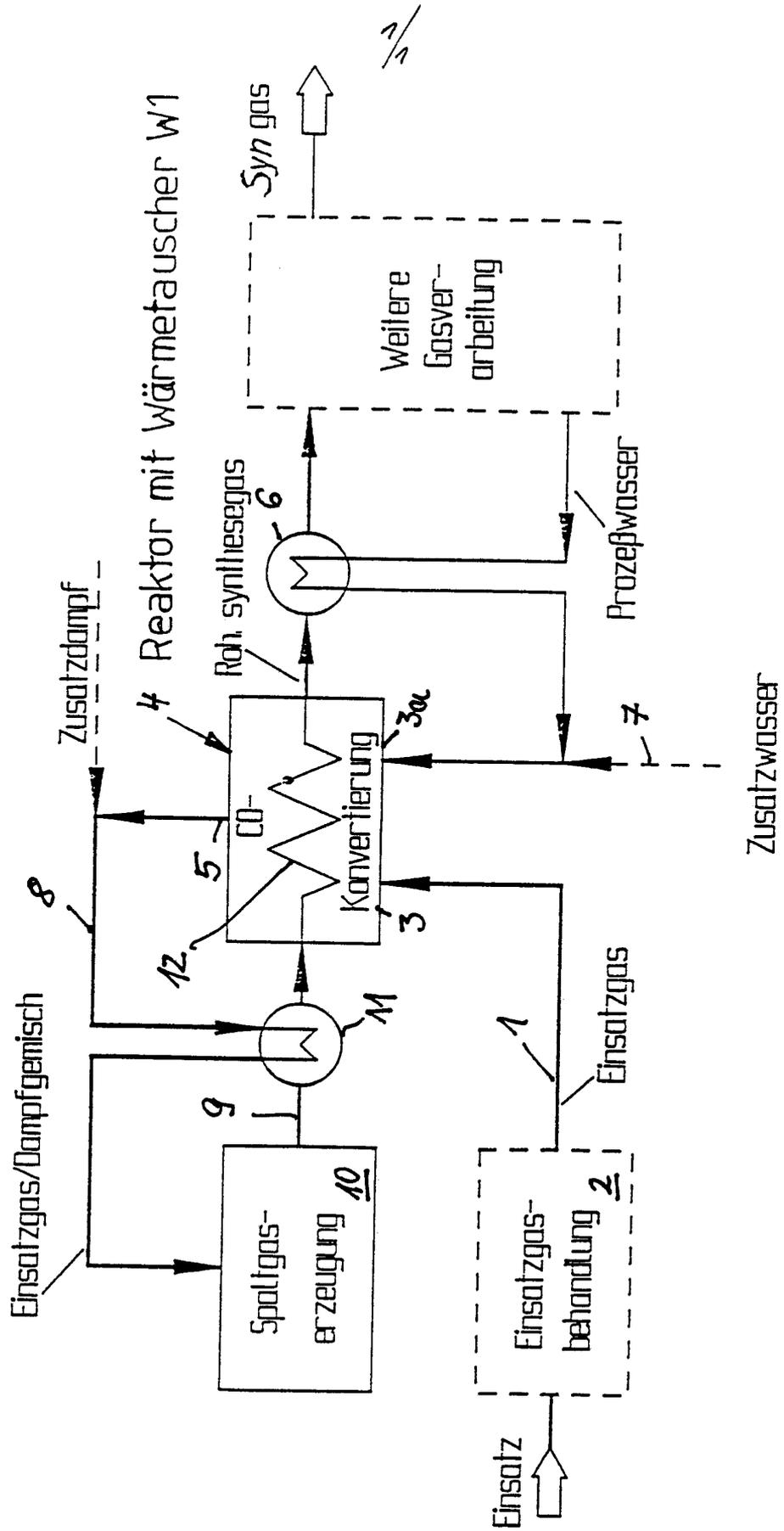
daß die Einspeisung des Einsatzgases in das zur Kühlung eingesetzte Prozeßwasser in einem Temperaturbereich des Einsatzgases von 60 bis 440°C liegt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus der Konvertierung austretenden Synthesegases kleiner oder gleich der Temperatur des in die Konvertierung eintretenden Spaltgases gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck des kühlenden Einsatzgas-/Prozeßwassergemisches nicht mehr als 5 bar, vorzugsweise nicht mehr als 2,5 bar, über dem Druck des zu konvertierenden Spaltgases bzw. Syntheseproduktes liegt.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch Variation des Prozeßwasserstandes der Prozeßwasserumlauf im CO-Konverter eingestellt und das Reaktionsprofil entlang des CO-Konvertierungskatalysators beeinflusst wird.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß je nach Drucklage der Spaltgas- bzw. Produkterzeugung

ein Hochtemperatur-, ein Mitteltemperatur- oder ein Niedertemperaturkatalysator eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der CO-Konvertierung unterschiedliche, in Schichten angeordnete Katalysatoren, insbesondere ein Mitteltemperaturkatalysator als erste Schicht und ein Niedertemperaturkatalysator als nachfolgende zweite Schicht vom Spaltgas nacheinander beaufschlagt werden.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Kühlung eingesetzte Wasser sich zusammensetzt aus Prozeßwasser und einem Zusatzwasser und daß mindestens das Prozeßwasser vorgewärmt wird und/oder daß das in die CO-Konvertierung eintretende Spaltgas mittels eines Wärmetauschers auf die gewünschte Eintrittstemperatur eingestellt wird.



1/1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00249

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Kl. ⁵ C01B3/48; C01B3/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Kl. ⁵	C01B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 459 (C-0767) 4 October 1990 & JP,A,2 188 405 (FUJI ELECTRIC CO LTD.) 24 July 1990 cited in the application see abstract see figure ---	1-5,8
A	NITROGEN no. 178, March 1989, pages 30 - 39; "ICI unveils a revolutionary new ammonia process. LCA: breaking the mould at Severnside" cited in the application see page 38, column 1, paragraph 3 - page 38, column 2, paragraph 3 ---	1,3,5,8
-/--		
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
24 April 1992 (24-04-92)		08 May 1992 (08-05-92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	EP,A,0 278 063 (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) 17 August 1988 see column 5, line 46 - column 6, line 16 see column 10, line 4 - line 20 see claims 1,10; figure ---	1,2,8
A	EP,A,0 044 071 (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT) 20 January 1982 see page 3, line 1 - page 9, line 13 see claims -----	1,2

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200249
SA 55827**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/04/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0278063	17-08-88	US-A- 4704137	03-11-87
EP-A-0044071	20-01-82	DE-A- 3026764	28-01-82
		AU-B- 545930	08-08-85
		AU-A- 7279081	21-01-82

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C01B3/48; C01B3/14		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C01B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 459 (C-0767)4. Oktober 1990 & JP,A,2 188 405 (FUJI ELECTRIC CO LTD.) 24. Juli 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Abbildung ---	1-5,8
A	NITROGEN Nr. 178, März 1989, - Seiten 30 - 39; 'ICI unveils a revolutionary new ammonia process. LCA: breaking the mould at Severnside' in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 38, Spalte 1, Absatz 3 - Seite 38, Spalte 2, Absatz 3 --- -/--	1,3,5,8
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. APRIL 1992		08 MAY 1992
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		VAN DER POEL W. 

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 278 063 (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) 17. August 1988 siehe Spalte 5, Zeile 46 - Spalte 6, Zeile 16 siehe Spalte 10, Zeile 4 - Zeile 20 siehe Ansprüche 1,10; Abbildung ---	1,2,8
A	EP,A,0 044 071 (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Januar 1982 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 13 siehe Ansprüche ---	1,2

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200249
 SA 55827

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24/04/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0278063	17-08-88	US-A- 4704137	03-11-87
EP-A-0044071	20-01-82	DE-A- 3026764	28-01-82
		AU-B- 545930	08-08-85
		AU-A- 7279081	21-01-82

EPO FORM P0473