

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2014 (15.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/072167 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 11/02 (2006.01) *C08G 69/46* (2006.01)
C08G 69/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/071987

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 2013 (21.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12191455.0 6. November 2012 (06.11.2012) EP

(71) Anmelder: UHDE INVENTA-FISCHER GMBH
[DE/DE]; Holzhauser Str. 157-159, 13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: SIEBECKE, Ekkehard; Kufsteiner Str. 2, 10825 Berlin (DE). KATZER, Johannes; Erich-Weinert-Str. 30, 10439 Berlin (DE). KÖNIGSMANN, Bernd; Streitberger Str. 16, 15518 Langewahl (DE). BÄR, Mirko; Bayernstraße 24A, 16548 Birkenwerder (DE).

(74) Anwalt: KRÄNZLE, Rainer; Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

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

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: EXTRACTION REACTOR AND PROCESS FOR EXTRACTION OF GRANULAR MATERIAL

(54) Bezeichnung : EXTRAKTIONSREAKTOR SOWIE VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON GRANULÄREM MATERIAL

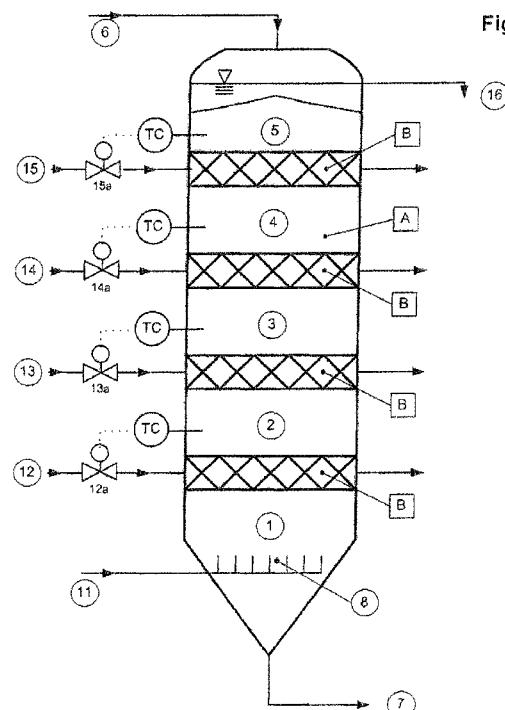


Fig. 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to an extraction reactor, with which granular material, in particular granular polyamide, can be extracted, wherein, in the extraction, components that are soluble using an extraction liquid are dissolved out of the granular material. In the case of polyamide materials, these are, for example, oligomeric or monomeric components which have remained in the granular material during the polycondensation reaction for producing the polyamide materials.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Extraktionsreaktor, mit dem granuläres Material, insbesondere granuläres Polyamid extrahiert werden kann, wobei bei der Extraktion mit einer Extraktionsflüssigkeit lösliche Bestandteile aus dem granulären Material herausgelöst werden. Im Falle von Polyamid-Materialien sind dies beispielsweise oligomere oder monomere Bestandteile, die bei der Polykondensationsreaktion zur Herstellung der Polyamid-Materialien im granulären Material verblieben sind.



Veröffentlicht:

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

Extraktionsreaktor sowie Verfahren zur Extraktion von granulärem Material

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Extraktionsreaktor, mit dem granuläres Material, insbesondere granuläres Polyamid extrahiert werden kann, wobei bei der Extraktion mit einer Extraktionsflüssigkeit lösliche Be-standteile aus dem granulären Material herausgelöst werden. Im Falle von Polyamid-Materialien sind dies beispielsweise oligomere oder monomere Be-standteile, die bei der Polycondensationsreaktion zur Herstellung der Poly-amid-Materialien im granulären Material verblieben sind.

10

Die bei der Polykondensation von Polyamid 6 (oder Polyamid 6 mit Copolymeranteil < 30%) in der Schmelze verbleibenden Oligomere (OM) und Monomere des Rohmaterials Caprolactam (und OM der Rohstoffe, die für die Herstellung von Copolymeren benötigt werden) müssen in einer nachgeschal-teten Extraktions-Einheit abgetrennt werden. Der Gehalt an OM liegt meist oberhalb von 6 Masse-%) die Abtrennung wird in der Regel mittels eines 1- oder mehrstufigen Extraktionsprozesses durchgeführt. Hierbei wird das abge-kühlte und zu Granulat zerkleinerte Polymer im Gegenstrom zu einer Extrakti-

15

onsflüssigkeit (in der Regel Wasser mit unterschiedlich hohen Caprolactamgehalten) geführt. Dabei nimmt die Extraktionsflüssigkeit die Monomere und Oligomere (extrahierbare Stoffe) aus dem Polymergranulat auf, der Gesamtgehalt an extrahierbaren Stoffen kann im Granulat auf unter 1
5 Masse-% reduziert werden. Die Extraktionsflüssigkeit, die anstelle der extrahierbaren Stoffe im Polymer verbleibt, muss in einer nachfolgenden Trocknungsstufe entfernt werden. Die Strömungsführung ist in der Regel in der Art, dass das Granulat in einem Sickerbett von oben nach unten durch den Extraktionsbehälter geführt wird, wobei die Extraktionsflüssigkeit von unten
10 nach oben geleitet wird. Eine gleichmäßige Strömung von Granulat und Extraktionsflüssigkeit soll durch Einbauten gewährleistet werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von Monomeren und Oligomeren in der Extraktionsflüssigkeit wird die Extraktion häufig in zwei (oder mehreren) Schritten durchgeführt. In einer ersten Stufe werden die Oligomere mit einer geeigneten Extraktionsflüssigkeit (meist Wasser mit einem Caprolactamanteil von 5 bis 50 Masse-%, bevorzugt 12 bis 25 Masse-%) abgetrennt. In einer (oder mehreren) weiteren Extraktionsstufen wird mittels einer geeigneten Extraktionsflüssigkeit (meist Wasser mit einem Caprolactamanteil von unter 0,5 Masse-%, bevorzugt unter 0,1 Masse-%) die Monomere und die restlich verbliebenen Oligomere aus dem Polymer entfernt.
15
20

Bei der Extraktion von Monomeren und Oligomeren aus Polyamid 6 (mit oder ohne Copolymeren) wird eine starke Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur festgestellt. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass bei erhöhten Temperaturen die Extraktionsgeschwindigkeit und –effektivität stark ansteigt. In der Praxis wird eine Extraktionstemperatur eingestellt, die gering unterhalb der atmosphärischen Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit liegt.
25

30 Die maximale Extraktionstemperatur, die bei der Flüssigkeitsextraktion nicht überschritten werden sollte, wird durch die Hydrolyse des Polyamid 6 bei hohen Temperaturen in wässriger Umgebung vorgegeben. Um eine Schädigung des Polymers zu vermeiden, sollte eine Extraktionstemperatur von 140°C, bevorzugt von 130 °C, bei Verwendung von Wasser mit einem Caprolactamgehalt von bis zu 25 Masse-% als Extraktionsflüssigkeit und bei Verweilzeiten von mehr als 1h, vermieden werden.
35

Ein weiterer begrenzender Faktor für die Extraktionstemperatur ist die lokale Siedetemperatur innerhalb der Extraktionskolonne, die durch den hydrostati-

schen Druck vorgegeben wird. Diese Temperatur darf nicht überschritten werden, um negative Prozessauswirkungen zu vermeiden.

Zur weiteren Erhöhung der Extraktionstemperatur oberhalb des atmosphärischen Siedepunktes der Extraktionsflüssigkeit werden mehrere Möglichkeiten verwendet.

1. Nutzung der hydrostatischen Höhe des Extraktionsreaktors, Temperatur der Extraktionsflüssigkeit im Zulauf ist gering unterhalb der lokalen Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit im Zulauf zur Extraktionskolonne, aber oberhalb der atmosphärischen Siedetemperatur am Kopf der Extraktionskolonne. Abkühlung der Extraktionsflüssigkeit durch das im Gegenstrom fließende Granulat, so dass im Ablauf die Temperatur der Extraktionsflüssigkeit jederzeit unterhalb der atmosphärischen Siedetemperatur liegt. Bei Verwendung eines Präextraktionsbehälters zur Oligomerabtrennung ist die Eintrittstemperatur des Granulates jedoch so hoch, dass kaum eine Abkühlung der Extraktionsflüssigkeit erfolgen kann. Die Effektivität ist gering, da nur eine geringe Überhitzung der eintretenden Extraktionsflüssigkeit möglich ist. Die Extraktion erfolgt in einem drucklosen Behälter.

Durch geringere Temperatur und steigende Monomerkonzentration im oberen Teil des Extrakteurs nimmt die Dichte der Extraktionsflüssigkeit zu. Es droht die Gefahr eines Strömungsumschlages in dem die schwere Flüssigkeit aus dem oberen Teil des Extrakteurs schnell in den unteren Teil des Extrakteurs strömt. Die Strömungsverteilung des Granulates wird gestört und es ergibt sich eine ungleichmäßige Verweilzeitverteilung mit Qualitätseinbußen.

2. Nutzung der hydrostatischen Höhe des Extraktionsreaktors, Temperatur der Extraktionsflüssigkeit im Zulauf ist deutlich oberhalb der atmosphärischen Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit am Kopf der Extraktionskolonne, jedoch unterhalb der lokalen Siedetemperatur. Im mittleren Bereich des Extrakteurs wird ein Teil der Extraktionsflüssigkeit abgezogen und außerhalb des Extrakteurs abgekühlt. Danach wird der Flüssigkeitsstrom oberhalb der Entnahmestelle wieder in den Extraktor eingegeben, worauf sich eine Mischtemperatur der Extraktionsflüssigkeit ergibt, die gleich oder kleiner der lokalen Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit ist (siehe z.B. US-2010/0048860A1). Hierdurch kann im unteren Teil des Extrakteurs eine maximale Extraktionstemperatur von mehr als 120 °C erreicht wer-

den, es ergibt sich praktisch eine 2-stufige Extraktion. Die Effektivität der Extraktion ist hoch, da der untere Teil des Extrakteurs mit hoher Temperatur betrieben werden kann. Die Extraktion erfolgt in einem drucklosen Behälter.

5 Durch deutlich geringere Temperatur und steigende Monomerkonzentration im oberen Teil des Extrakteurs nimmt die Dichte der Extraktionsflüssigkeit stark zu. Es ergibt sich eine klare Temperaturgrenze, die die Gefahr eines Strömungsumschlages im Vergleich zum Verfahren gemäß 1 noch deutlich vergrößert. Daraus entsteht eine Gefährdung des Betriebspersonals da überhitze Flüssigkeit an die Oberfläche strömt und dort spontan heftig siedet. Die Strömungsverteilung des Granulates wird gestört und es ergibt sich eine ungleichmäßige Verweilzeitverteilung mit Qualitätseinbußen.

10 15 20 25 30 35 3. Betrieb des Extraktionsreaktors als Druckextraktion. Das Granulat aus einer Pre-Extraktionsstufe wird mittels Pumpendruck in den Extraktor gepumpt, dort kann aufgrund des höheren Druckes über den gesamten Verlauf der Extraktion eine höhere Temperatur eingestellt werden (siehe DE10124579A1), ohne dass es zu lokalem Sieden kommt. Hieraus ergibt sich eine sehr hohe Effektivität der Extraktion, da die Temperatur auf der gesamten Höhe des Extrakteurs angehoben werden kann. Durch die Ausführung des Extrakteurs als Druckbehälter ergeben sich höhere Aufwendungen und Kosten.

Durch geringere Temperatur und steigende Monomerkonzentration im oberen Teil des Extrakteurs nimmt die Dichte der Extraktionsflüssigkeit zu. Es droht die Gefahr eines Strömungsumschlages in dem die schwere Flüssigkeit aus dem oberen Teil des Extrakteurs schnell in den unteren Teil des Extrakteurs strömt. Die Strömungsverteilung des Granulates wird gestört und es ergibt sich eine ungleichmäßige Verweilzeitverteilung mit Qualitätseinbußen.

Allen Varianten ist gemein, dass sie ein internes Temperaturprofil besitzen, das nur von der Eingangstemperatur von Granulat und Extraktionsflüssigkeit sowie von den Wärmeverlusten über die Oberfläche des Extraktionsreaktors abhängt. Es ist nicht möglich einen Temperaturgradienten einzustellen, der individuell, im Optimalfall auf jeder Höhe des Extrakteurs mit minimalem Abstand zur lokalen Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit eingeregelt ist.

In der Regel erfolgt die Strömungsführung für Granulat und Extraktionsflüssig-

keit innerhalb des Extrakteure durch den Einsatz von kegelförmigen Einbauten (siehe Skizze 2, aus: Fourne, Franz, „Synthetische Fasern“, München, Wien, 1995). Dies bringt eine Abhängigkeit von Kapazität, die proportional zur horizontalen Extraktionsfläche ist, und damit zur Höhe des Extrakteurs mit sich. Das bedeutet, dass die Extrakteure bei hohen Kapazitäten (> 100 Tonnen PA/Tag) eine so große Bauhöhe bekommen, dass sie bestimmt für die Gebäudenhöhe werden. Also führt die bisherige Extraktorkonstruktion mit zunehmender Kapazität direkt zu Mehrkosten bei der Gebäudetechnik.

Aufgabenstellung ist es somit, einen Extraktionsreaktor zu entwickeln, der die Möglichkeit bietet, einen individuellen Temperaturgradienten über die Höhe des Extraktionsreaktors einzustellen. Dieser soll in Abhängigkeit von der Anlagenkapazität und des gewünschten Monomer- und Oligomergehalts im Endprodukte automatisch einregelbar sein. Die maximale Temperatur im Extraktionsreaktor soll an jeder Stelle mindestens 0,5 °C (bevorzugt mindestens 2,0 °C) unterhalb der Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit bei dem jeweiligen hydrostatischen Flüssigkeitsdruck liegen. Zudem soll die Möglichkeit bestehen, eine maximale Extraktionstemperatur in möglichst kurzer Verweilzeit zu erreichen, aber nicht zu überschreiten (z.B. zur Vermeidung von Produktionsenschädigung durch Hydrolyse).

Zudem ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Extraktionsverfahren anzugeben, mit dem sich insbesondere auf PA6-Polymer basierendes granuläres Material auf effiziente Art und Weise extrahieren, d.h. von monomeren oder oligomeren Bestandteilen befreien lässt.

Diese Aufgabe wird bezüglich des Extraktionsreaktors mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, bezüglich des Extraktionsverfahrens mit den Merkmalen des Patentanspruchs 14 gelöst. Die jeweiligen abhängigen Patentansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Erfindungsgemäß wird somit einen Extraktionsreaktor, der sich insbesondere zur Flüssigextraktion von granulärem Material, beispielsweise Polyamide und besonders bevorzugt auf Polyamid 6 basierenden Polyamiden, eignet. Der Extraktionsreaktor gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst dabei mindestens ein vertikal verlaufendes Strömungsrohr, das eine Mehrzahl von horizontal ausgebildeten, den Querschnitt des Strömungsrohrs vollständig oder teilweise ausfüllenden Wärmetauscherelementen, die von dem granulären Material und der Extraktionsflüssigkeit durchströmt werden können, wobei die

5 Mehrzahl der Wärmetauscherelemente das Strömungsrohr in einzelne vertikale Kompartimente unterteilt. Zudem umfasst der Extraktionsreaktor mindestens einen kopfseitigen Einlass für das granuläre Material, mindestens einen bodenseitigen Auslass für das granuläre Material, mindestens eine bodenseitige Zufuhr für Extraktionsflüssigkeit sowie mindestens einen kopfseitigen Auslass für Extraktionsflüssigkeit.

10 Der Extraktionsreaktor gemäß der vorliegenden Erfindung ist somit mittels eines vertikalen Strömungsrohrs für Polyamidgranulat ausgeführt. Das Granulat wird von oben nach unten in einem gefüllten Bett geführt. Im Gegenstrom wird eine Extraktionsflüssigkeit geführt. Die Extraktionsflüssigkeit wird über einen geeigneten Flüssigkeitsverteiler am unteren Ende des Extraktionsreaktors über den Querschnitt des Extraktionsreaktors verteilt. Das absinkende Granulat und die aufsteigende Flüssigkeit werden mittels Strömungseinbauten (Kassettenböden) gleichmäßig über den Durchmesser verteilt, so dass sich 15 eine Ppropfenströmung für Flüssigkeit und Granulat einstellt.

20 Der erfindungsgemäße Extraktionsreaktor ermöglicht somit maximale Effizienz eines hiermit durchgeführten Extraktionsverfahrens durch optimale Volumenausnutzung.

Mit der Erfindung lassen sich folgende Vorteile realisieren:

25 Die Temperaturregelung der Extraktionsflüssigkeit ist über die komplette Extraktionsbetthöhe möglich.

Es kann eine Einstellung eines individuellen Temperaturgradienten mit maximaler Effizienz bei Einstellung eines Temperaturgradienten auf oder gering unterhalb der lokalen Siedetemperatur der Extraktionsflüssigkeit erfolgen.

30 Die Strömungsführung durch Kassettenböden, die aus Einzel-Strömungselementen bestehen, gewährleistet eine Extraktionsbetthöhe unabhängig von der Extraktionskapazität, was eine geringe Bauhöhe bei hohen Kapazitäten ermöglicht.

35 Die Temperatur- und Strömungsführung, verhindert eine Umkehrung der Strömung auch bei hohem Dichteunterschied zwischen Kopf und Boden des Extraktionsreaktors.

Darüber hinaus kann mit dem erfindungsgemäßen Extraktionsreaktor gewähr-

leistet werden, dass die Strömungseinbauten in einer Weise ausgeführt werden können, dass die resultierende Höhe des Extraktionsreaktors unabhängig von der benötigten Extraktionskapazität ist.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind im Extraktionsreaktor mindestens 2, bevorzugt mindestens 3, weiter bevorzugt 4 bis 30, insbesondere 8 bis 12 Wärmetauscherelemente vorhanden.

10 Eine weitere beispielhafte Ausführungsform des Extraktionsreaktors sieht vor, dass die Wärmetauscherelemente in vertikaler Richtung

- a) äquidistant zueinander, und/oder
- b) zueinander unterschiedlich beabstandet

angeordnet sind.

15 Für den Fall, dass die Wärmetauscherelemente zueinander unterschiedlich beabstandet sind, kann eine Einstellung des Abstandes in Abhängigkeit von Temperatur, Dichte und Konzentrationsgradient der Extraktionsflüssigkeit berechnet werden und die Abstände der Wärmetauscherelemente auf entsprechende Art und Weise eingestellt und realisiert werden. Gemäß einer 20 derartigen Ausführungsform kann das Extraktionsverhalten des Extraktionsreaktors auf das jeweilige zu extrahierende Granulat im Detail abgestimmt werden. Die Wärmetauscherelemente können dabei fix im Extraktionsreaktor vorinstalliert sein, ebenso ist jedoch auch denkbar, dass die Wärmetauscherelemente in ihrer Höhe verstellt werden können, sodass die Wärmetauscherelemente für unterschiedliche Extraktionszwecke in ihrer Höhe variiert werden können. Bevorzugt ist jedoch, wenn die Wärmetauscherelemente fix vorinstalliert sind.

30 Beispielhafte Ausführungsformen für die zuvor genannten Wärmetauscherelemente sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kassettenböden, Einbautenböden, Rohrschlangenkonstruktionen sowie Kombinationen hieraus.

35 Bei mehreren Wärmetauscherelementen kann vorgesehen sein, dass diese stets aus der gleichen Gruppe ausgewählt sind, ebenso ist jedoch auch möglich, unterschiedliche Wärmetauscherelemente aus den zuvor genannten Möglichkeiten auszuwählen.

5 Besonders bevorzugt bei den Wärmetauscherelementen sind dabei Kassettenböden. Diese können zwischen 9 und 96, bevorzugt zwischen 33 und 61 Einzelströmungselemente umfassen, die jeweils einen separaten Raum für granuläres Material und Extraktionsflüssigkeit sowie einen verbundenen Raum für ein Medium für den Wärmetausch aufweisen.

10 10 Besonders vorteilhafte Einzelströmungselemente weisen dabei in Strömungsrichtung/vertikaler Richtung quadratischen oder hexagonalen Querschnitt und eine konischen Granulatzulauf, einen Durchtrittstunnel sowie einen konischen Granulatauslass auf.

15 15 Die Kassettenböden bestehen bevorzugt aus Einzel-Strömungselementen (quadratisch oder sechseckig) die nebeneinander zu einem kompletten Boden zusammengesetzt werden. Der Übergang zur Reaktorwand wird mittels angepassten Blechen geschlossen. Es bildet sich hierdurch ein geschlossener Heizmedium-Raum der vom Granulat/Extraktionsflüssigkeits-Raum abgetrennt ist. Der Heizmedium-Raum ist durch Stutzen von außen mit Wärmeträgermedium (bevorzugt Wasser, Wasser-Alkohol- oder Wasser-Caprolactam-Mischung) zu 20 durchströmen. Hierdurch wirkt jeder Kassettenboden als Wärmetauscher.

25 25 Die Ausführung der Kassettenböden als Kombination aus Einzel-Strömungselementen führt zu einer Unabhängigkeit der Extraktionsbetthöhe von ihrem Durchmesser. Die einzelnen Strömungselemente sind so ausgelegt, dass sie eine Vergleichmäßigung der Granulat und Flüssigkeitsströmung nur in Abhängigkeit von Dichteunterschieden, Strömungsgeschwindigkeiten, Konzentrationsunterschieden und Abstand zum nächsten Strömungselement darüber und darunter gewährleisten. Dabei ist der Durchmesser des Extraktionsreaktors nicht von Bedeutung. Bei erhöhter Extraktionskapazität, die zu einem größeren Durchmesser des Extraktionsreaktors führt, wird die Zahl der Einzel-Strömungselemente vergrößert, die Anzahl der Kassettenböden oder ihr Abstand muss nicht verändert werden. Daraus ergibt sich eine konstante Extraktionsbetthöhe auch bei erhöhter Extraktionskapazität ($\geq 3500 \text{ kg/h}$).

30 35 Bedingung für die Ausführung der Kassettenböden ist, dass sie aus einzelnen Strömungselementen zusammengesetzt werden, die nebeneinander zu einer Gesamtkonstruktion installiert werden. Der horizontale Abstand von einem Kassettenboden zum nächsten, darüber liegenden wird berechnet in Abhängigkeit von der Dimension der Einzel-Strömungselemente und dem Dichteunterschiede von Gesamtkonstruktion zu Gesamtkonstruktion. Ein Strömungs-

umschlag kann dadurch sicher vermieden werden. Alternativ kann eine Rohrschlangenkonstruktion verwendet werden, die eine vergleichbare Einwirkung auf die Strömung wie der oben beschriebene Kassettenboden besitzt.

5 Bei größerem Durchmesser, bedingt durch eine höhere Extraktionskapazität wird die Anzahl der einzelnen Strömungselemente pro Gesamtkonstruktion geändert, nicht aber die Dimension der einzelnen Elemente. Somit bleibt die Gesamthöhe aller Strömungselemente innerhalb des Extraktionsreaktors (zyllindrische Länge des Extraktionsreaktors) unabhängig von der Gesamt-
10 Extraktionskapazität. Alternativ kann bei größerem Durchmesser des Extraktionsreaktors der Durchmesser der Rohschlangenkonstruktion vergrößert werden.

15 Die Anzahl der Kassettenböden variiert abhängig von der zu erreichenden Extraktionsqualität und der Länge des Extraktionsreaktors von 4 bis 30, bevorzugt 8 bis 12. Die Zahl der Einzel-Strömungselemente innerhalb eines Kassettenbodens kann zwischen 9 und 96 liegen, bevorzugt zwischen 33 und 61.

20 Die Zufuhr für Extraktionsflüssigkeit umfasst vorzugweise einen Flüssigkeitsverteiler, mit dem die zugeführte Extraktionsflüssigkeit über den gesamten Querschnitt des Strömungsrohr verteilt werden kann.

25 Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des Extraktionsreaktors sieht vor, dass zumindest einige oder alle der Kompartimente einen Temperatursensor (T_c) zur Bestimmung der Temperatur des im jeweiligen Kompartiment vorhandenen granulären Materials und/oder der Extraktionsflüssigkeit.

Zudem ist es möglich, dass jedes Wärmetauscherlement

- 30 a) einen separaten Zulauf für ein Medium für den Wärmetausch aufweist, der ein Regelventil aufweist, über das die durch das jeweilige Wärmetauscherlement durchströmende Menge des Mediums für den Wärmetausch reguliert werden kann,
- b) einen ersten separaten Zulauf für ein erstes Medium für den Wärmetausch sowie einen zweiten separaten Zulauf für ein zweites Medium für den Wärmetausch aufweist, und erstes und zweites Medium unterschiedlich temperiert sind, wobei jeweils erster

und zweiter Zulauf paarweise über ein Dreiwegeventil mit jeweils einem Wärmetauschelement verbunden sind, oder

- c) einen separaten Kreislauf für ein Medium für den Wärmetausch mit Zirkulationspumpe und Wärmetauscher aufweist.

5

Ebenso kann vorgesehen sein, dass mehrere Wärmetauschelemente gruppenweise temperiert werden. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass mehrere Wärmetauschelemente, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 3 Wärmetauschelemente zu Gruppen von Wärmetauschelementen 10 arrangiert sind, indem für jede Gruppe die Wärmetauschelemente in Reihe nacheinander geschaltet beginnend mit dem vertikal obersten Wärmetauschelement jeder Gruppe von einem Medium zum Wärmetausch durchströmt werden.

10

15 Auf die gleiche Art und Weise ist eine parallele Versorgung mehrerer Wärmetauschelemente mit Wärmetauschmedium möglich.

Weiter vorteilhaft ist, wenn die Mehrzahl von Wärmetauschelementen beginnend vom vertikal obersten Wärmetauschelement in Reihe nacheinander geschaltet von einem Medium zum Wärmetausch, das bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit ist, durchströmt wird, wobei nach Durchlauf des letzten Wärmetauschelements das Medium zum Wärmetausch, bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit, über die bodenseitige Zufuhr in den Extraktionsreaktor eingeleitet wird.

20

25 Nach dem letzten Wärmetauschelement (d.h. in Extraktionsrichtung von oben nach unten das unterste im Extraktionsreaktor enthaltene Wärmetauschelement) und vor der bodenseitigen Zufuhr ist bevorzugt ein Wärmetauscher zur Temperierung des Mediums zum Wärmetausch, bevorzugt der Extraktionsflüssigkeit und/oder eine Pumpe arrangiert.

30

Der Wärmetauscher bzw. die Pumpe ist dabei in der Verbindungsleitung, die die einzelnen Wärmetauschelemente sukzessiv in Reihe geschaltet verbindet, enthalten bzw. hierin angeordnet.

35

Ebenso kann vorgesehen sein, dass bei einer derartigen Anordnung der einzelnen Wärmetauschelemente (Reihenschaltung) nach jedem Wärmetauschelement ein Wärmetauscher zur Temperierung des Mediums zum Wär-

metausch, bevorzugt der Extraktionsflüssigkeit vorhanden ist.

Der Extraktionsreaktor kann unter Umgebungsdruck oder unter Überdruck betrieben werden (1,0 bar absolut bis 3,0 bar absolut, bevorzugt 1,0 bar absolut bis 2,0 bar absolut).

Die Strömungsführung des Wärmeträgermediums durch die Kassettenböden kann auf drei Varianten erfolgen (Option 1, 2, 3, Beispiele mit jeweils 4 Regelkreisen)):

10

Option 1: Durchströmung mit konstanter Wärmeträgermediumstemperatur pro Kassettenboden oder Kassettenbodengruppe:

Jeder einzelne Kassettenboden (oder Gruppen von bis zu 6 Kassettenböden) ist mit einer separaten Temperaturregelung versehen. Hierbei wird in Abhängigkeit von der Extrakt-Mediumstemperatur in den einzelnen Kompartimenten oberhalb der Kassettenböden die Strömungsmenge des einzelnen Wärmeträgermediums so eingeregelt, dass die Extrakt-Mediumstemperatur den gewünschten Wert erreicht. Die Temperatur des Wärmeträgermediums bleibt dabei im Zulauf konstant.

20

Option 2: Durchströmung mit konstanter Wärmeträgermediumsmenge:

Jeder einzelne Kassettenboden (oder Gruppen von bis zu 6 Kassettenböden) ist mit einer separaten Temperaturregelung versehen. Hierbei wird in Abhängigkeit von der Extrakt-Mediumstemperatur oberhalb der Kassettenböden die Temperatur des einzelnen Wärmeträgermediumstroms so eingeregelt, dass die Extrakt-Mediumstemperatur in den einzelnen Kompartimenten den gewünschten Wert erreicht. Hierbei wird entweder ein 3-Wege-Mischventil verwendet, dass über den kompletten Regelbereich einen konstanten Durchfluss hat (siehe Figuren), oder ein mit Pumpe angetriebener Wärmeträgermediums-Kreislauf über den Kassettenboden mit konstanter Überströmmenge und Wärmetauscher zur Temperatureinstellung.

25

Option 3: Wärmeträgermediumsführung im Gegenstrom mit proportionaler Durchflussmenge: Die Extraktionsflüssigkeit wird als Wärmeträgermedium genutzt und zuerst im Gegenstrom zum Extraktionsflüssigkeit und im Gleichstrom mit dem Polyamid-Granulat in Reihe durch die einzelnen Kassettenböden [B] geführt. Zur Einstellung des Temperaturprofils kann das Wärmeträgermedium zwischen den einzelnen Kassettenböden durch Wärmetauscher [C] aufgeheizt oder gekühlt werden. Nach dem Austritt aus dem un-

30

35

tersten Kassettenboden wird das Wärmeträgermedium in einem Wärmetauscher [E] auf Extraktionstemperatur gebracht und falls notwendig mit Pumpendruck [D] als Extraktionsflüssigkeit in den Extraktionsreaktor [A] geleitet. Da die Extraktionsflüssigkeitsmenge proportional zu der eingespeisten Granulatmenge eingeregelt wird, bleibt die auch die Menge des Wärmeträgermediums proportional zur Granulatmenge. Hierdurch bleibt das Temperaturprofil über den kompletten Kapazitätsbereich konstant.

Es sind auch Mischversionen der 3 Optionen möglich. Die Kassettenböden [B] können zu Gruppen zusammengefasst werden, so dass für eine Gruppe von 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 3 Kassettenböden ein Temperaturregelkreis gebildet wird. Das Wärmeträgermedium wird in Reihe durch die zusammengehörigen Kassettenböden geführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenso ein Verfahren Verfahren zur Extraktion von in einer Extraktionsflüssigkeit löslichen monomeren oder oligomeren Bestandteilen, bevorzugt ϵ -Caprolactam oder oligomeres Polyamid 6, aus einem granulären Material, bevorzugt Polyamid 6-Granulat oder einem Granulat aus Copolymeren von Polyamid 6 mit einem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Extraktionsreaktor bei dem granuläres Material über den mindestens einen kopfseitigen Einlass in das vertikal verlaufende Strömungsrohr eingespeist und vertikal nach unten in Richtung des mindestens einen bodenseitigen Auslasses geführt und dort dem Extraktionsreaktor entnommen wird, wobei eine Extraktionsflüssigkeit über die mindestens eine bodenseitige Zufuhr in das vertikal verlaufende Strömungsrohr eingespeist und im Gegenstrom zum granulären Material in Richtung des mindestens einen kopfseitigen Auslasses geführt und dort entnommen wird, wobei über die Mehrzahl der Wärmetauscherelemente ein vertikaler Temperaturgradient im Strömungsrohr erzeugt wird.

Das erfindungsgemäße Extraktionsverfahren wird somit mittels eines vertikalen Strömungsrohrs für Polyamidgranulat ausgeführt. Das Granulat wird von oben nach unten in einem gefüllten Bett geführt. Hierbei wird im Gegenstrom zum Granulatstrom eine geeignete Extraktionsflüssigkeit geführt, die Monomere und Oligomere aus dem Granulat aufnimmt (Extraktion) und mit sich aus dem Reaktor trägt. Die erreichbare Extraktionsqualität hängt hauptsächlich von den Betriebsparametern Temperatur, Konzentration in der Extraktions-

onsflüssigkeit, Überströmgeschwindigkeit und der Verweilzeit ab.

Insbesondere wird bei einer derartigen Verfahrensführung vorgesehen, dass über die Mehrzahl der Wärmetauscherelemente in vertikaler Richtung von oben nach unten zunehmende Temperaturen im Strömungsrohr eingestellt werden.

Bevorzugt wird der Temperaturgradient so eingestellt, dass die maximale Temperatur der Extraktionsflüssigkeit innerhalb des Strömungsrohres an jeder Stelle mindestens 0,5 °C bis 10 °C, bevorzugt 2 °C bis 7 °C unterhalb des Siedepunktes der Extraktionsflüssigkeit beim gegebenen hydrostatischen Druck liegt. Zusätzlich kann die Temperaturführung so gestaltet werden, dass eine vorgegebene Maximaltemperatur schnell erreicht, aber nie überschritten wird (zu Vermeidung von Materialschädigung durch Hydrolyse).

Der innerhalb des Strömungsrohres vorherrschende Druck wird vorzugsweise zwischen 1,0 und 3,0 bar absolut, bevorzugt 1,0 und 2,0 bar absolut eingestellt.

Ein entsprechender Druck kann beispielsweise im Gasraum im Kopf des Extraktionsreaktors gemessen werden. Die zuvor angegebenen Drücke bezeichnen dabei den Absolutdruck gegenüber absolutem Vakuum.

Das Verfahren kann insbesondere auf die nachfolgend genannten drei Varianten geführt werden, bei denen jedes Wärmetauscherelement

- a) einen separaten Zulauf für ein Medium für den Wärmetausch aufweist, der ein Regelventil aufweist, über das die durch das jeweilige Wärmetauscherelement durchströmende Menge des Mediums für den Wärmetausch reguliert werden kann, wobei jedes Wärmetauscherelement mit einem gleich temperierten Medium für den Wärmetausch durchströmt wird und die Menge des Mediums pro Wärmetauscherelement oder Gruppe von Wärmetauscherelementen variiert wird,
- b) einen ersten separaten Zulauf für ein erstes Medium für den Wärmetausch sowie einen zweiten separaten Zulauf für ein zweites Medium für den Wärmetausch aufweist, wobei erstes und zweites Medium unterschiedlich temperiert sind, wobei jeweils erster und zweiter Zulauf paarweise über ein Dreiwegeventil mit

5 jeweils einem Wärmetauschelement verbunden sind, wobei durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse aus erstem und zweiten Medium für jedes Wärmetauscherelement oder Gruppe von Wärmetauscherelementen eine definierte Temperatur eingestellt wird, oder

10 c) einen separaten Kreislauf für ein Medium für den Wärmetausch mit Zirkulationspumpe und Wärmetauscher aufweist, wobei Temperatur und/oder Menge des Mediums für jedes Wärmetauscher-element oder Gruppe von Wärmetauscherelementen separat eingestellt wird.

15 Der Temperaturgradient kann insbesondere dadurch eingestellt werden, dass die Mehrzahl von Wärmetauscherelementen beginnend vom vertikal obersten Wärmetauschelement in Reihe nacheinander geschaltet von einem Medium zum Wärmetausch, das bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit ist, durchströmt wird, wobei nach Durchlauf des letzten Wärmetauschelements das Medium zum Wärmetausch, bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit, über die bodenseitige Zufuhr in den Extraktionsreaktor eingeleitet wird und vor Einleiten mittels eines Wärmetauschers auf eine vorbestimmte, an der bodenseitigen Zufuhr herrschende Extraktionstemperatur erwärmt wird.

20 25 Die Einstellung der Temperatur in dem im Gegenstrom betriebenen Strömungsrohr erfolgt durch mehrere (4 bis 30, bevorzugt 8 bis 12) Einbautenböden (Kassettenböden), die als Wärmetauscher wirken. Hierdurch kann die Flüssigkeitstemperatur und damit auch die Granulattemperatur kleinschrittig eingestellt werden, so dass ein nahezu homogener Temperaturgradient über die Länge des Extraktionsreaktors eingestellt werden kann.

30 Alternativ kann eine Rohrschlangenkonstruktion verwendet werden, die mit einem Wärmeträgermedium durchströmt wird und als Wärmetauscher wirkt.

35 Die Kühlung bzw. Aufheizung des Extraktionsflüssigkeits-Stroms erfolgt über ein flüssiges Wärmeträgermedium (bevorzugt Wasser), das auf der Innenseite die Kassettenböden durchströmt.

Durch den kleinschrittigen Temperaturgradienten stellen sich über die Strö-

mungseinbauten nur kleine Temperaturunterschiede ein, die einen geringen Dichteunterschied über die Strömungseinbauten mit sich bringen. Entsprechend ist die Triebkraft die ein Umschlagen der Strömung hervorrufen könnte gering.

5

Die Kassettenböden können zu Gruppen zusammengefasst werden, so dass für eine Gruppe von 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 3 Kassettenböden ein Temperaturregelkreis gebildet wird. Das Wärmeträgermedium wird in Reihe durch die zusammengehörigen Kassettenböden geführt. Die Führung des Wärmeträgermediums durch den Extraktionsreaktor kann auf 3 unterschiedliche Varianten erfolgen (siehe Option1, 2, 3, Beispiele mit jeweils 4 Temperaturregelkreisen).

10

Option 1: Regelung über konstante Temperatur:

15

Jeder einzelne Kassettenboden (oder Gruppen von bis zu 6 Kassettenböden) ist mit einer separaten Temperaturregelung versehen. Hierbei wird in Abhängigkeit von der Extrakt-Mediumstemperatur oberhalb der Kassettenböden die Strömungsmenge der einzelnen Wärmeträgermediumströme so eingeregelt, dass die Extrakt-Mediumstemperatur den gewünschten Wert erreicht. Die Anzahl der Regelkreise liegt zwischen 2 und der Gesamt-Kassettenbodenanzahl, bevorzugt zwischen 4 und 6.

20

Die Temperatur der Wärmeträgermedien (12, 13, 14, 15) liegt unterhalb der jeweiligen Extraktionstemperatur (2, 3, 4, 5). Die Temperatur im Granulat-Ausgangs-Bereich des Extraktionsreaktors (1) wird durch die Temperatur der Extraktionsflüssigkeit (11) eingestellt. Die Ausgangstemperatur der Extraktionsflüssigkeit (16) entspricht einer Mischtemperatur aus oberster geregelter Extraktionstemperatur (5) und der Granulat-Eingangstemperatur (6).

25

Option 2: Regelung über konstante Durchflussmenge:

30

Jeder einzelne Kassettenboden (oder Gruppen von bis zu 6 Kassettenböden) ist mit einer separaten Temperaturregelung versehen. Hierbei wird in Abhängigkeit von der Extrakt-Mediumstemperatur oberhalb der Kassettenböden die Temperatur der einzelnen Wärmeträgermediumströme so eingeregelt, dass die Extrakt-Mediumstemperatur den gewünschten Wert erreicht. Die Anzahl der Regelkreise liegt zwischen 2 und der Gesamt-Kassettenbodenanzahl, bevor-

35

zugt zwischen 4 und 6.

Bei Verwendung von Mischventilen zur Temperatureinstellung (Beispiel, Option 2), bei der die Wärmeträgermediumstemperatur aus einem Heizmedium und einem Kühlmedium gemischt wird, liegt die Temperatur der Heizmedien oberhalb der jeweiligen Extraktionstemperatur in dem jeweiligen Kompartiment. Die Temperatur der Kühlmedien oberhalb der jeweiligen Extraktions-temperatur in dem jeweiligen Kompartiment. Die Temperatur im Granulat-Ausgangs-Bereich des Extraktionsreaktors wird durch die Temperatur der Extraktionsflüssigkeit eingestellt. Die Ausgangstemperatur der Extraktionsflüssigkeit entspricht einer Mischtemperatur aus oberster geregelter Extraktions-temperatur und der Granulat-Eingangstemperatur.

Option 3: Wärmeträgermedium im Gegenstrom mit proportionaler Durchflussmenge:

Die Extraktionsflüssigkeit wird als Wärmeträgermedium genutzt und im Gegenstrom zum Extraktionsflüssigkeit und im Gleichstrom mit dem Poly-amid-Granulat in Reihe durch die einzelnen Kassettenböden geführt. Zur Einstellung des Temperaturprofils kann das Wärmeträgermedium zwischen den einzelnen Kassettenböden durch Wärmetauscher aufgeheizt oder gekühlt werden. Dies geschieht in Abhängigkeit von der Extrakt-Mediumstemperatur oberhalb des Kassettenbodens. Nach dem Austritt aus dem untersten Kassettenboden wird das Wärmeträgermedium in einem Wärmetauscher auf Extraktionsstemperatur gebracht und falls notwendig mit Pumpendruck als Extraktionsflüssigkeit in den Extraktionsreaktor geleitet. Da die Extraktionsflüssigkeitsmenge proportional zu der eingespeisten Granulatmenge eingeregelt wird, bleibt die auch die Menge des Wärmeträgermediums proportional zur Granulatmenge. Hierdurch bleibt das Temperaturprofil über den kompletten Kapazitätsbereich konstant.

Die Extraktionstemperatur (2, 3, 4, 5) wird jeweils als Mischtemperatur aus der Granulattemperatur des von oben eintretenden Granulates und der Extraktionsflüssigkeitstemperatur, die durch das aufgeheizte oder gekühlte Wärmeträgermedium temperiert von unten in den Raum eintritt, gebildet. Die Temperatur im Granulat-Ausgangs-Bereich des Extraktionsreaktors (1) wird durch die Temperatur der aufgeheizten Extraktionsflüssigkeit (21) eingestellt. Die Ausgangstemperatur der Extraktionsflüssigkeit (16) entspricht einer

Mischtemperatur aus oberster geregelter Extraktionstemperatur (5) und der Granulat-Eingangstemperatur (6).

Insbesondere wird

- 5 a) als Extraktionsflüssigkeit Wasser oder eine Mischung aus Wasser und ϵ -Caprolactam und/oder
- b) als Medium für den Wärmetausch Wasser, eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Alkohol oder eine Mischung aus Wasser und ϵ -Caprolactam

10 eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsformen sowie den beigefügten Figuren näher erläutert, ohne die Erfindung jedoch auf die dargestellten Parameter zu beschränken.

15

Dabei zeigen:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Extraktionsreaktors

20 Fig. 2 eine zweite Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Extraktionsreaktors

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Extraktionsreaktors

Fig. 4 einen Kassettenboden, der in einem erfindungsgemäßen Extraktionsreaktor eingesetzt werden kann in Aufsicht

25 Fig. 5 einen Querschnitt durch einzelne Strömungselemente eines in Figur 4 dargestellten Kassettenbodens, sowie

Fig. 6 einen Temperaturgradienten, der mit einem erfindungsgemäßen Extraktionsreaktor über die Gesamthöhe realisierbar ist.

30 Figur 1 zeigt eine erste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Extraktionsreaktors. Der Extraktionsreaktor umfasst dabei ein vertikal angeordnetes Strömungsrohr A, in dem in vertikaler Richtung verlaufend mehrere, im Beispiel der Figur 1 insgesamt vier Wärmetauschelemente B eingefügt sind. Die Wärmetauschelemente füllen dabei den kompletten Querschnitt des Strö-

5 mungsrohres A aus. In Figur 1 sind die Wärmetauschelemente B äquidistant angeordnet. Durch die Wärmetauschelemente B wird das Strömungsrohr A in einzelne Kompartimente 1, 2, 3, 4, 5 unterteilt. Der Extraktionsreaktor verfügt über einen kopfseitigen Einlass 6, über den dem Extraktionsreaktor granuläres Material, beispielsweise PA6 Granulat, zugeführt werden kann. Das kopfseitig zugeführte granuläre Material durchläuft den Extraktionsreaktor von oben nach unten, wird dabei im Extraktionsreaktor extrahiert und verlässt den Extraktionsreaktor am bodenseitigen Auslass 7. Zudem fügt der Extraktionsreaktor über einen bodenseitig angeordneten Einlass 8 für Extraktionsflüssigkeit 10 11, wobei der bodenseitige Einlass 8 nach dem letzten Wärmetauschelement, d.h. als unterstes Element im Extraktionsreaktor angeordnet ist. Über den Zulauf 8 für Extraktionsflüssigkeit 11 kann bodenseitig Extraktionsflüssigkeit 11 in den Extraktionsreaktor eingespeist werden. Die Extraktionsflüssigkeit durchströmt den Extraktionsreaktor dabei von unten nach oben und wird 15 über einen kopfseitig angeordneten Ablauf bzw. Auslass 16 dem Extraktionsreaktor wieder entnommen. Somit kann mit einem erfindungsgemäßen Extraktionsreaktor eine Extraktion im Gegenstrom erfolgen.

20 Gemäß der Ausführungsform nach Figur 1 ist nunmehr vorgesehen, dass jedes Wärmetauschelement B über einen separaten Zulauf 12, 13, 14, 15 mit einem wärmetauschenden Medium durchströmt werden kann. Jedes Wärmetauscherelement B verfügt ebenso über einen separaten Ablauf für ein entsprechendes wärmetauschendes Fluid. Die Regulierung der Menge des durch ein 25 jeweiliges Wärmetauscherelement B durchgestromtes wärmetauschendes Medium kann dabei für jeden Zulauf 12, 13, 14, 15 mittels eines separaten Ventil 12a, 13a, 14a, 15a gesteuert werden. Jedes Ventil kann beispielsweise auch über einen Temperatursensor TC gesteuert werden, sodass in jedem Kompartiment 2, 3, 4, 5 beispielsweise vordefinierte Temperaturen eingestellt 30 werden können und durch die Regulierung des Durchflusses bzw. der Temperatur eines durch ein jeweiliges Wärmetauscherelement B durchströmendes wärmetauschende Fluid die vordefinierte Temperatur in den Kompartiment eingestellt werden kann.

35 Figur 2 zeigt eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Extraktionsreaktors. Dabei sind gleiche Elemente mit dem gleichen Bezugszeichen wie auch schon in Fig. 1 verwendet, beschrieben. Im Unterschied zur Ausführungsform gemäß Fig. 1 unterscheidet sich der Extraktionsreaktor gemäß Fig.

2 in einer anderen Ansteuerung bzw. Versorgung der Wärmetauscherelemente B mit wärmetauschenden Medien. Jedes Wärmetauschelement B verfügt dabei über zwei separate Zuläufe 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24 bzw. 15 und 25, mit denen dem jeweiligen Wärmetauschelement B jeweils zwei unterschiedliche Medien für den Wärmetausch zugeführt werden können. Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass die Temperatur des ersten Mediums, 5 12, 13, 14, 15 höher ist als die Temperatur des zweiten Mediums 22, 23, 24, 25. Über das jeweilige Mischungsverhältnis der beiden über die jeweiligen Zuläufe 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24, 15 und 25 zugeführten ersten und 10 zweiten Medien, das über ein entsprechendes Dreiegeventil bzw. Mischungsventil 12b, 13b, 14b, 15b eingestellt werden kann, können die jeweiligen Wärmetauscherelemente B unterschiedlich temperiert werden. Die Gesamtmenge an Medien, die dabei jeweils durch die Wärmetauscherelemente B durchgeführt wird, kann dabei konstant gehalten, aber auch variiert werden. 15

Figur 3 zeigt eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Extraktionsreaktors gemäß der vorliegenden Erfindung. Auch hier bezeichnen gleiche Bezugszeichen die gleichen Elemente wie bereits in den vorhergehenden Figuren beschrieben. Auch die Ausführungsform gemäß Figur 3 unterscheidet sich von den vorhergehenden Ausführungsformen durch eine unterschiedliche Versorgung der jeweiligen Wärmetauscherelemente B mit wärmetauschenden Medien. Im Beispielsfalls der Fig. 3 durchströmt das wärmetauschende Medium dabei in Reihe die einzelnen Wärmetauscherelemente B, beginnend mit dem obersten Wärmetauschelement. Nach Durchlauf des 20 letzten Wärmetauscherlements B wird das Wärmetausch-Medium dabei über den bodenseitigen Einlass 8 dem Extraktionsreaktor zugeführt. Gemäß dieser Ausführungsform ist somit das verwendete Wärmetausch-Medium die Extraktionsflüssigkeit 11. Nach Durchlauf des ersten, obersten angeordneten Wärmetauscherelements B wird das wärmetauschende Medium bzw. die Extraktionsflüssigkeit 11 über eine separate Rohrleitung dem zweiten Wärmetauschelement B zugeführt. In dieser Rohrleitung, d.h. zwischen dem ersten 25 und dem zweiten Wärmetauschelement B kann dabei ein Wärmetauscher C angeordnet sein, mit dem eine Temperierung des wärmetauschenden Mediums bzw. der Extraktionsflüssigkeit 11 erfolgen kann. Zusätzlich verfügt der Extraktionsreaktor gemäß Fig. 3 eine Pumpe D, die im Flüssigkeitslauf des 30 35

wärmetauschenden Mediums bzw. der Extraktionsflüssigkeit 11 angeordnet ist. Der Pumpe D ist ebenso ein weiterer Wärmetauscher E nachgeschaltet.

Fig. 4 und 5 zeigen einen Kassettenboden, der als Wärmetauscherelement B in einem Extraktionsreaktor, wie beispielsweise in den Figuren 1 bis 3 dargestellt, verwendet werden kann. In Fig. 4 ist eine Aufsicht von oben auf einen entsprechenden Kassettenboden dargestellt, während in Figur 5 ein Querschnitt durch zwei Einzelströmungselemente abgebildet ist. In Figur 4 ist eine Ausführungsform dargestellt, in der ein entsprechender Kassettenboden querschnittsfüllend in ein Strömungsrohr A eingebracht ist. Der Kassettenboden B umfasst dabei eine Mehrzahl von aneinander gefügten Einzelströmungselementen 100, im Beispielsfall der Figur 4 48 Stück, die die gesamte Fläche des Strömungsrohres ausfüllen. Die nicht von Strömungselementen 100 ausgefüllten Bereiche 104 können dabei durch ein durchgehendes Blech verschlossen sein, sodass jede durch das Rohr strömende Flüssigkeit bzw. Granulat zwangsläufig durch ein Einzelströmungselement 100 eines entsprechenden Kassettenbodens B durchgeführt werden muss. Jedes Einzelströmungselement weist dabei einen Konus 101 auf, über den in Strömungsrichtung von oben nach unten eine Einströmung in ein Einzelströmungselement 100 stattfindet. Der Konus 101 mündet in einen Durchtrittstunnel 102, dieser wiederum mündet in einen ebenfalls konischen Auslass 103. In der beispielhaften Ausführungsform gemäß Fig. 4 weisen sämtliche Einzelströmungselemente 100 eine quadratische Aufsicht auf (siehe Figur 4), ebenso ist jedoch eine andere Geometrie der Einzelströmungselemente 100 denkbar, beispielsweise eine hexagonale Geometrie.

Durch die Verjüngung des Konus 101 in den Durchtrittstunnel 102 entsteht zwischen der Eintritts- und der Austrittsfläche der Einzelströmungselemente ein Raum I, durch den beispielsweise das Granulat bzw. die Extraktionsflüssigkeit geführt wird, sowie einen Zwischenraum II, durch den ein temperierendes Medium geführt werden kann. Über den Heizmedium-Raum II kann somit eine Temperierung des Kassettenbodens erfolgen.

Figur 6 zeigt einen Temperaturgradienten, der mit einem erfindungsgemäßen Extraktionsreaktor erzielt werden kann. Ein derartiger Extraktionsreaktor weist dabei 10 Wärmetauscherelemente B auf, über die jeweils eine Temperierung der Extraktionsflüssigkeit erreicht werden kann. Auf der Abszisse ist die Höhe des Extraktionsreaktors in Metern angegeben, dabei wird die Höhe

5

10

15

20

30

35

von oben nach unten gemessen. Auf der Ordinate ist die theoretische Siedetemperatur des verwendeten Extraktionsmediums angegeben (obere Messkurve), die wie dargestellt mit dem hydrostatischen Druck des Extraktionsmediums mit zunehmender Höhe nach unten steigt. Die untere Kurve bezeichnet dabei die tatsächlich eingestellte Extraktionstemperatur des Extraktionsmediums, das über die jeweiligen Wärmetauscherelemente B temperiert wird.

Beispiel 1

Einsatz einer Extraktionskolonne gemäß Pos. 10, bei dem die Extraktionsflüssigkeit durch alle Kassetten der Extraktionskolonne im Gleichstrom mit dem Granulat von oben nach unten geführt wird (Kassettenstrom). Nach dem Austritt der Extraktionsflüssigkeit wird diese durch einen Wärmetauscher auf Eintrittstemperatur aufgeheizt. Die Förderung der Extraktionsflüssigkeit geschieht durch eine Kreiselpumpe.

Alternativ kann die Extraktionsflüssigkeit direkt in den Extraktionsraum geführt werden, ohne vorher durch die Kassettenböden geführt zu werden. Die Kassettenböden üben dadurch keinen kühlenden oder heizenden Einfluss aus. Die Extraktionskolonne besitzt 6 Kassettenböden. Zwischen Kassette 3 und 4 (gezählt von unten) kann der Kassettenstrom mittels eines Rohrbündelwärmetauschers durch Heizdampf aufgeheizt werden. Temperaturmessungen sind unterhalb des untersten Kassettenbodens und oberhalb jeden Kassettenbodens installiert.

25 Installation:

Extraktordurchmesser: 600mm

Anzahl Kassettenböden: 6 Stück

Anzahl Kassettenelemente pro Kassettenboden: 4 Stück

Abstand der Kassettenböden: Äquidistant

30 Granulatstrom: 60 kg/h

Extraktionsflüssigkeitsstrom: 65 kg/h

Verweilzeit Granulat im Extraktor: ~ 13h

Extraktgehalt im Granulat vor Extraktion: 9,2 %

Extraktgehalt der Extraktionsflüssigkeit vor Extraktion: ~0,0 %

35 Temperatur Granulat im Zulauf: 95 °C

	Betrieb ohne Kassettenstrom	Betrieb mit Kassettenstrom Ohne Zwischen- erhitzung	Betrieb mit Kassettenstrom Mit Zwischen- erhitzung
Zulauf Extraktionsflüssigkeit Kassettenböden	-	99,5 °C	99,5 °C
Ablauf Extraktionsflüssigkeit	98 °C	97,5 °C	98 °C
Temperatur oberhalb Kassette 6	98 °C	97 °C	98 °C
Temperatur oberhalb Kassette 5	99 °C	98 °C	99 °C
Temperatur oberhalb Kassette 4	100 °C	99 °C	101 °C
Temperatur oberhalb Kassette 3	100 °C	100 °C	104,5 °C
Temperatur oberhalb Kassette 2	101 °C	101 °C	106 °C
Temperatur oberhalb Kassette 1	102 °C	103 °C	107 °C
Zulauf Extraktionsflüssigkeit Hauptextrakteur	102 °C	111 °C	111 °C
Temperatur Granulatablauf	102 °C	108 °C	110 °C
Extraktgehalt Granulat nach Extraktion	0,8 %	0,6 %	0,3 %

Beispiel 2

5 Einsatz einer Extraktionskolonne gemäß Pos. 10, bei dem die Extraktionsflüssigkeit durch alle Kassetten der Extraktionskolonne im Gleichstrom mit dem Granulat von oben nach unten geführt wird (Kassettenstrom). Nach dem Aus-
tritt der Extraktionsflüssigkeit wird diese durch einen Wärmetauscher auf Ein-
trittstemperatur aufgeheizt. Die Förderung der Extraktionsflüssigkeit ge-
schieht durch eine Kreiselpumpe.

10

15

Alternativ kann die Extraktionsflüssigkeit direkt in den Extraktionshauptraum geführt werden, ohne vorher durch die Kassettenböden geführt zu werden. Die Kassettenböden üben dadurch keinen kühlenden oder heizenden Einfluss aus. Die Extraktionskolonne besitzt 9 Kassettenböden. Zwischen Kassette 3 und 4, sowie 6 und 7 (gezählt von unten) kann der Kassettenstrom mittels Rohrbündelwärmetauschern durch Heizdampf aufgeheizt werden. Temperaturmessungen sind unterhalb des untersten Kassettenbodens und oberhalb jeden Kassettenbodens installiert.

Installation:

Extraktordurchmesser: 2000mm

Anzahl Kassettenböden: 9 Stück

5 Anzahl Kassettenelemente pro Kassettenboden: 16 Stück

Granulatstrom: 2500 kg/h

Extraktionsflüssigkeitsstrom: 65 kg/h

Verweilzeit Granulat im Extraktor: ~ 11h

Extraktgehalt im Granulat vor Extraktion: 9,2 %

10 Extraktgehalt der Extraktionsflüssigkeit vor Extraktion: ~0,0 %

Temperatur Granulat im Zulauf: 98 °C

	Betrieb ohne Kassettenstrom	Betrieb mit Kassettenstrom Ohne Zwischen- erhitzung	Betrieb mit Kassettenstrom Mit Zwischen- erhitzung
Zulauf Extraktionsflüssigkeit Kassettenböden	-	95 °C	95 °C
Ablauf Extraktionsflüssigkeit	98 °C	98 °C	98 °C
Zulauf Extraktionsflüssigkeit Hauptextrakteur	102 °C	128 °C	128 °C
Temperatur Granulatablauf	102 °C	121 °C	125 °C
Extraktgehalt Granulat nach Extraktion	0,4 %	0,2 %	0,13 %

Patentansprüche

5

1. Extraktionsreaktor, insbesondere zur Flüssigextraktion von granulärem Material, umfassend mindestens ein vertikal verlaufendes Strömungsrohr (A), das eine Mehrzahl von horizontal ausgebildeten, den Querschnitt des Strömungsrohrs vollständig oder teilweise ausfüllende Wärmetauscherelemente (B), die von dem granulären Material und der Extraktionsflüssigkeit (11) durchströmt werden können, aufweist, wobei die Mehrzahl der Wärmetauscherelemente das Strömungsrohr (A) in einzelne vertikale Kompartimente (1, 2, 3, 4, 5) unterteilt, mindestens einen kopfseitigen Einlass (6) für das granuläre Material, mindestens einen bodenseitigen Auslass (7) für das granuläre Material, mindestens eine bodenseitige Zufuhr (8) für Extraktionsflüssigkeit (11) sowie mindestens einen kopfseitigen Auslass (16) für Extraktionsflüssigkeit (11).
2. Extraktionsreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 2, bevorzugt mindestens 3, weiter bevorzugt 4 bis 30, insbesondere 8 bis 12 Wärmetauscherelemente (B) vorhanden sind.
3. Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmetauscherelemente (B) in vertikaler Richtung
 - a) äquidistant zueinander, und/oder
 - b) zueinander unterschiedlich beabstandet, angeordnet sind.
4. Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmetauscherelemente (B) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kassettenböden, Einbautenböden, Rohrschlangenkonstruktionen sowie Kombinationen hieraus.

10

15

20

25

30

5. Extraktionsreaktor nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Kassettenböden zwischen 9 und 96, bevorzugt zwischen 33 und 61 Einzelströmungselemente (100) umfassen, die jeweils einen separaten Raum (I) für granuläres Material und Extraktionsflüssigkeit (11) sowie einen verbundenen Raum (II) für ein Medium für den Wärmetausch aufweisen.
10. Extraktionsreaktor nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Einzelströmungselemente (100) in Strömungsrichtung/vertikaler Richtung quadratischen oder hexagonalen Querschnitt aufweisen und eine konischen Granulatzulauf (101), einen Durchtrittstunnel (102) sowie einen konischen Granulatauslass (103) umfasst.
15. Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zufuhr (8) für Extraktionsflüssigkeit (11) einen Flüssigkeitsverteiler umfasst, mit dem die zugeführte Extraktionsflüssigkeit (11) über den gesamten Querschnitt des Strömungsrohr (A) verteilt werden kann.
20. Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige oder alle der Kompartimente (1, 2, 3, 4, 5) einen Temperatursensor (T_C) zur Bestimmung der Temperatur des im jeweiligen Kompartiment (1, 2, 3, 4, 5) vorhandenen granulären Materials und/oder der Extraktionsflüssigkeit (11).
25. Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Wärmetauscherelement (B)
 - a) einen separaten Zulauf (12, 13, 14, 15) für ein Medium für den Wärmetausch aufweist, der ein Regelventil (12a, 13a, 14a, 15a) aufweist, über das die durch das jeweilige Wärmetauscherelement (B) durchströmende Menge des Mediums für den Wärmetausch reguliert werden kann.
 - b) einen ersten separaten Zulauf (12, 13, 14, 15) für ein erstes Medium für den Wärmetausch sowie einen zweiten separaten Zulauf (22, 23, 24, 25) für ein zweites Medium für den Wärmetausch

5 aufweist, wobei erstes und zweites Medium unterschiedlich temperiert sind, wobei jeweils erster und zweiter Zulauf (12-22, 13-23, 14-24, 15-25) paarweise über ein Dreiegeventil (12b, 13b, 14b, 15b) mit jeweils einem Wärmetauschelement (B) verbunden sind, oder

10 c) einen separaten Kreislauf für ein Medium für den Wärmetausch mit Zirkulationspumpe und Wärmetauscher aufweist.

15 10. Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Wärmetauscherelemente (B), bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 3 Wärmetauscherelemente (B) zu Gruppen von Wärmetauscherelementen (B) arrangiert sind, indem für jede Gruppe die Wärmetauscherelemente (B) in Reihe nacheinander geschaltet beginnend mit dem vertikal obersten Wärmetauschelement (B) jeder Gruppe von einem Medium zum Wärmetausch durchströmt werden.

20 11. Extraktionsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrzahl von Wärmetauscherelementen (B) beginnend vom vertikal obersten Wärmetauschelement (B) in Reihe nacheinander geschaltet von einem Medium zum Wärmetausch, das bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit (11) ist, durchströmt wird, wobei nach Durchlauf des letzten Wärmetauschelements (B) das Medium zum Wärmetausch, bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit (11), über die bodenseitige Zufuhr (8) in den Extraktionsreaktor eingeleitet wird.

25 12. Extraktionsreaktor nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem letzten Wärmetauschelement und vor der bodenseitigen Zufuhr (8) ein Wärmetauscher (E) zur Temperierung des Mediums zum Wärmetausch, bevorzugt der Extraktionsflüssigkeit (11) und/oder eine Pumpe (D) arrangiert ist.

30 13. Extraktionsreaktor nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach einem einzelnen oder jedem Wärmetauschelement (B) ein Wärmetauscher (C) zur Temperierung

des Mediums zum Wärmetausch, bevorzugt der Extraktionsflüssigkeit (11), vorhanden ist.

14. Verfahren zur Extraktion von in einer Extraktionsflüssigkeit (11) löslichen monomeren oder oligomeren Bestandteilen, bevorzugt ε -Caprolactam oder oligomeres Polyamid 6, aus einem granulären Material, bevorzugt Polyamid 6-Granulat oder einem Granulat aus Copolymeren von Polyamid 6 mit einem Extraktionsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem

5 granuläres Material über den mindestens einen kopfseitigen Einlass (6) in das vertikal verlaufende Strömungsrohr (A) eingespeist und vertikal nach unten in Richtung des mindestens einen bodenseitigen Auslasses (7) geführt und dort dem Extraktionsreaktor entnommen wird, wobei

10 eine Extraktionsflüssigkeit (11) über die mindestens eine bodenseitige Zufuhr (8) in das vertikal verlaufende Strömungsrohr (A) eingespeist und im Gegenstrom zum granulären Material in Richtung des mindestens einen kopfseitigen Auslasses (16) geführt und dort entnommen wird,

15 dadurch gekennzeichnet,

20 dass über die Mehrzahl der Wärmetauscherelemente (B) ein vertikaler Temperaturgradient im Strömungsrohr (A) erzeugt wird.

15. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass über die Mehrzahl der Wärmetauscherelemente (B) in vertikaler Richtung von oben nach unten zunehmende Temperaturen im Strömungsrohr (A) eingestellt werden.

25 16. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient so eingestellt wird, dass die maximale Temperatur der Extraktionsflüssigkeit (11) innerhalb des Strömungsrohres an jeder Stelle mindestens 0,5 °C bis 10 °C, bevorzugt 2 °C bis 7 °C unterhalb des Siedepunktes der Extraktionsflüssigkeit (11) beim gegebenen hydrostatischen Druck liegt.

30

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Kompartiment (2, 3, 4, 5) des Strömungsrohrs, optional allen Kompartimenten (2, 3, 4, 5), eine maximale Extraktionstemperatur erreicht wird, die danach bis zum Austritt der Extraktionsflüssigkeit nicht mehr überschritten wird.
5
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck innerhalb des Strömungsrohres zwischen 1,0 und 3,0 bar absolut, bevorzugt 1,0 und 2,0 bar absolut, beträgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient dadurch eingestellt wird, dass jedes Wärmetauscherelement (B)
 - 10 a) einen separaten Zulauf (12, 13, 14, 15) für ein Medium für den Wärmetausch aufweist, der ein Regelventil (12a, 13a, 14a, 15a) aufweist, über das die durch das jeweilige Wärmetauscherelement (B) durchströmende Menge des Mediums für den Wärmetausch reguliert werden kann, wobei jedes Wärmetauscherelement (B) mit einem gleich temperierten Medium für den Wärmetausch durchströmt wird und die Menge des Mediums pro Wärmetauscherelement (B) oder Gruppe von Wärmetauscherelementen (B) variiert wird,
15
 - 20 b) einen ersten separaten Zulauf (12, 13, 14, 15) für ein erstes Medium für den Wärmetausch sowie einen zweiten separaten Zulauf (22, 23, 24, 25) für ein zweites Medium für den Wärmetausch aufweist, wobei erstes und zweites Medium unterschiedlich temperiert sind, wobei jeweils erster und zweiter Zulauf (12-22, 13-23, 14-24, 15-25) paarweise über ein Dreiegeventil (12b, 13b, 14b, 15b) mit jeweils einem Wärmetauscherelement (B) verbunden sind, wobei durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse aus erstem und zweitem Medium für jedes Wärmetauscherelement (B) oder Gruppe von Wärmetauscherelementen (B) eine definierte Temperatur eingestellt wird, oder
25
- 30

5 c) einen separaten Kreislauf für ein Medium für den Wärmetausch mit Zirkulationspumpe und Wärmetauscher aufweist, wobei Temperatur und/oder Menge des Mediums für jedes Wärmetauscher-element oder Gruppe von Wärmetauscherelementen separat eingestellt wird.

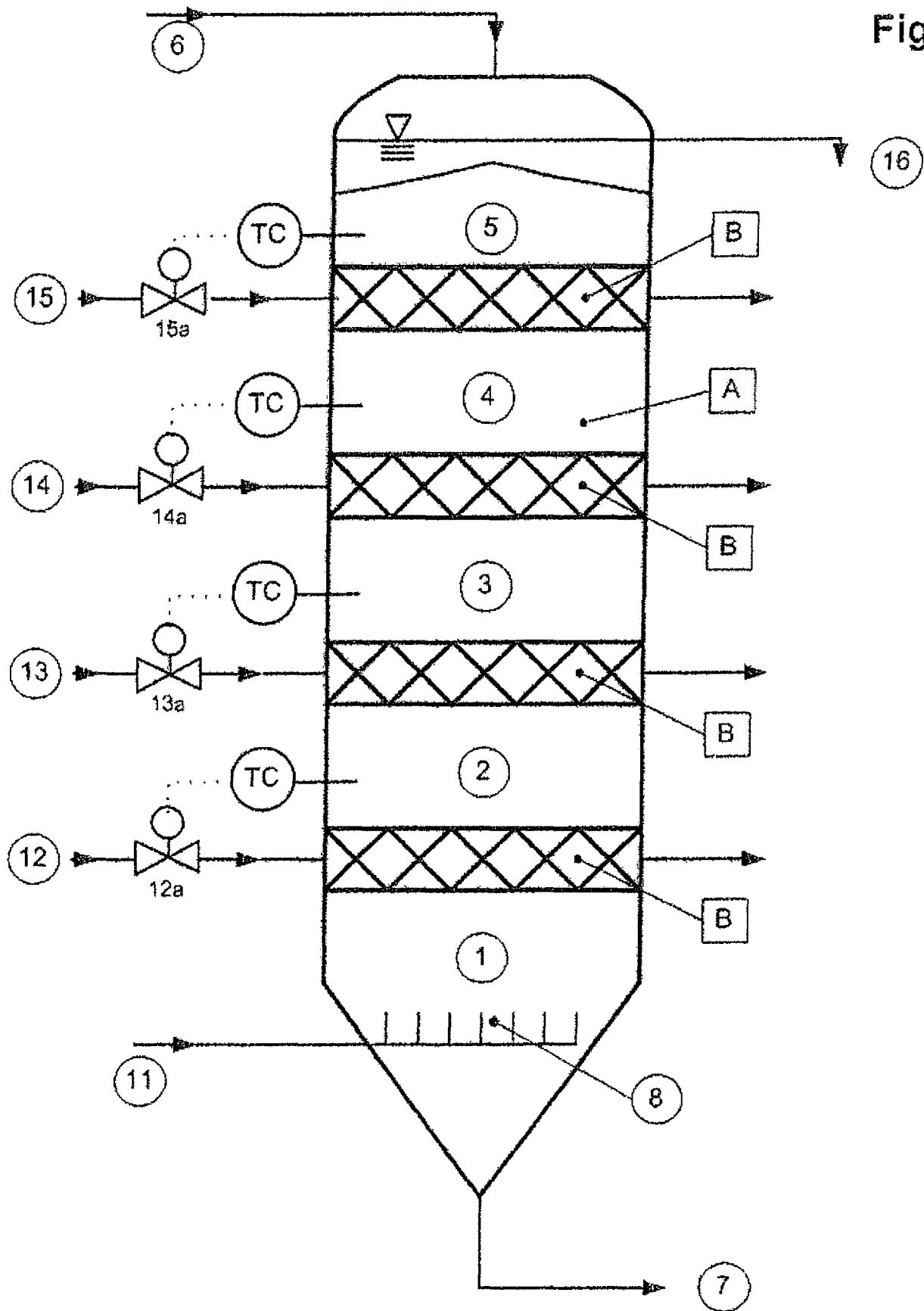
10 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient dadurch eingestellt wird, dass die Mehrzahl von Wärmetauscherelementen (B) beginnend vom vertikal obersten Wärmetauscherelement (B) in Reihe nacheinander geschaltet von einem Medium zum Wärmetausch, das bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit (11) ist, durchströmt wird, wobei nach Durchlauf des letzten Wärmetauschelements (B) das Medium zum Wärmetausch, bevorzugt die Extraktionsflüssigkeit (11), über die bodenseitige Zufuhr (8) in den Extraktionsreaktor eingeleitet wird und vor Einleiten mittels eines Wärmetauschers (E) auf eine vorbestimmte, an der bodenseitigen Zufuhr (8) herrschende Extraktionstemperatur erwärmt wird.

15 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass

20 a) als Extraktionsflüssigkeit (11) Wasser oder eine Mischung aus Wasser und ϵ -Caprolactam

b) als Medium für den Wärmetausch Wasser, eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Alkohol oder eine Mischung aus Wasser und ϵ -Caprolactam eingesetzt wird.

Fig. 1



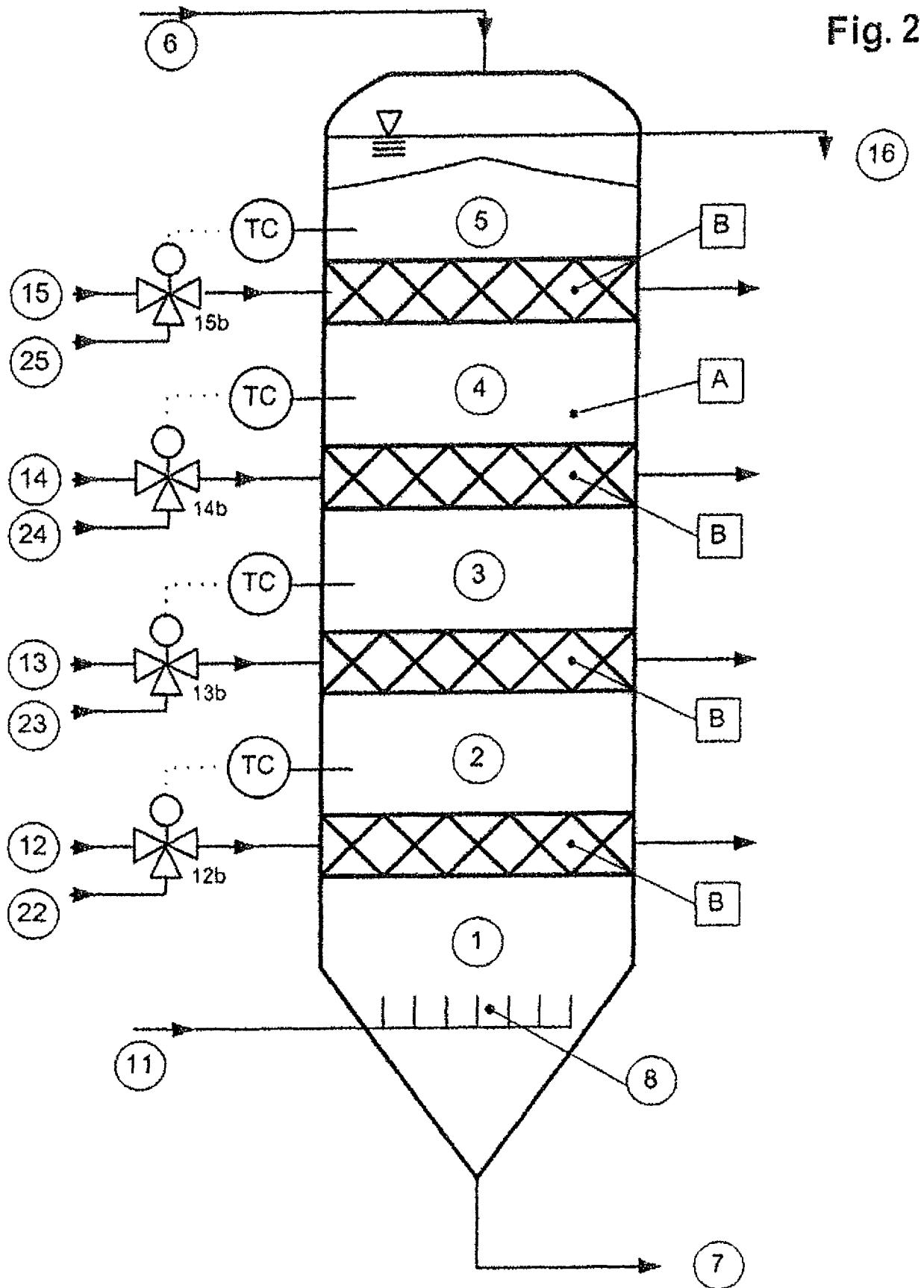


Fig. 3

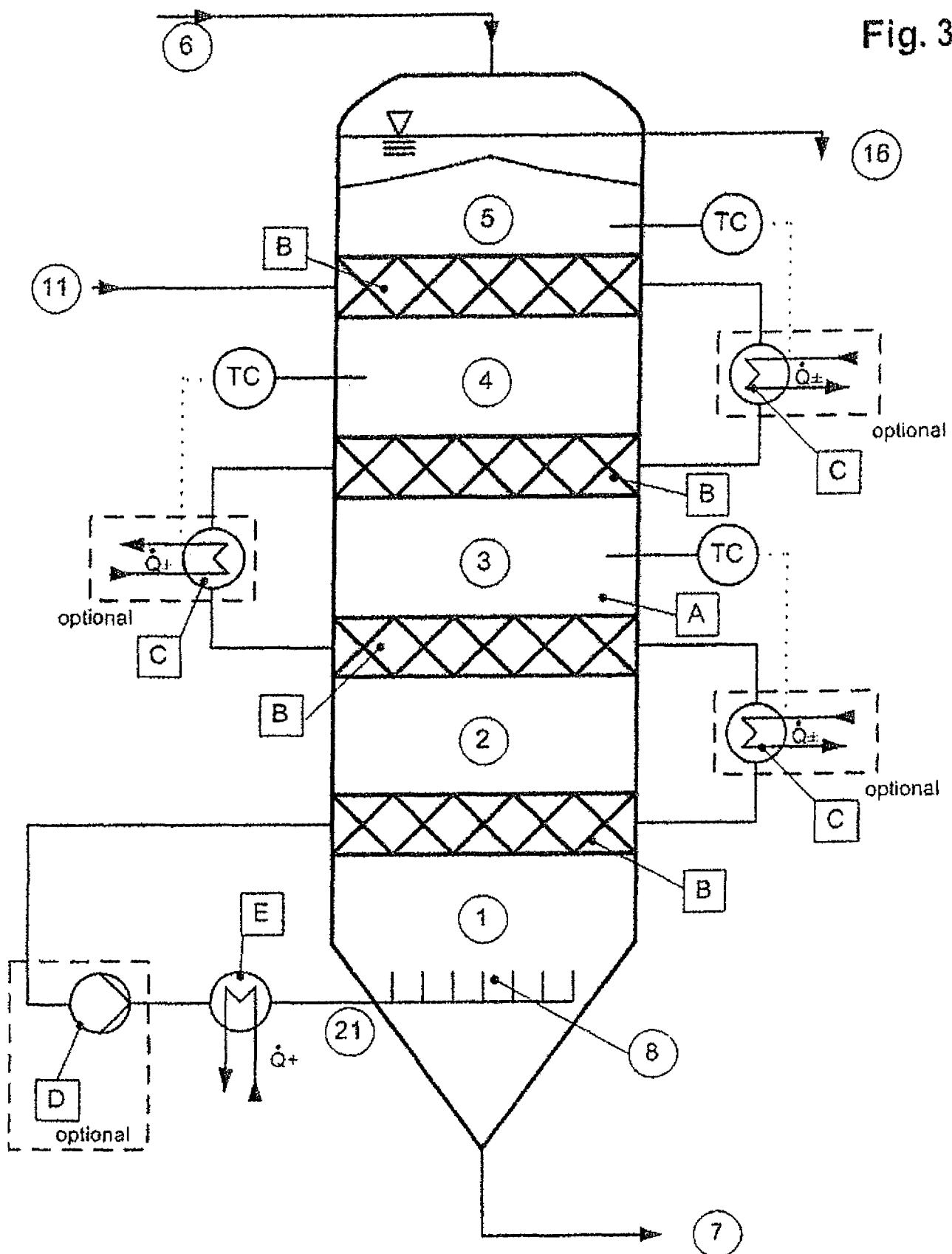


Fig. 4

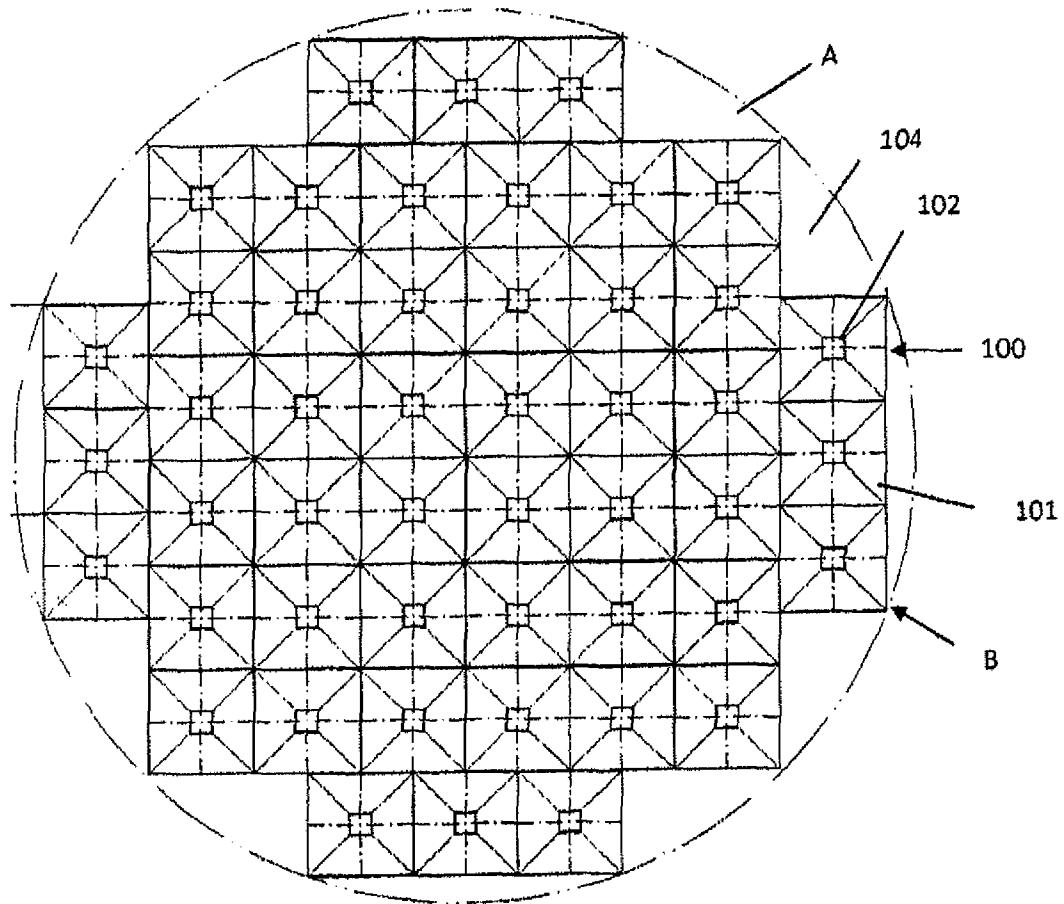


Fig. 5

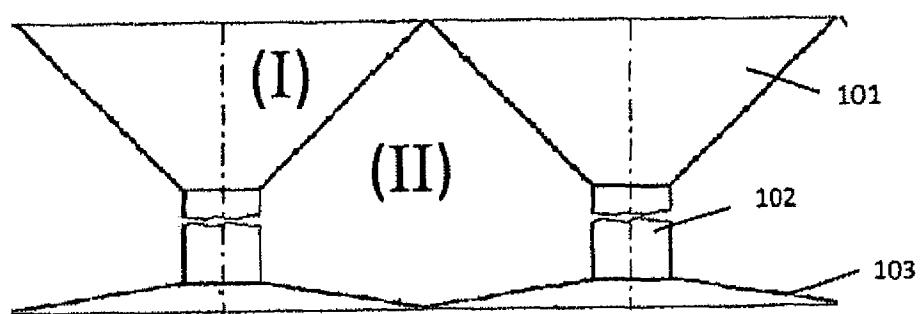
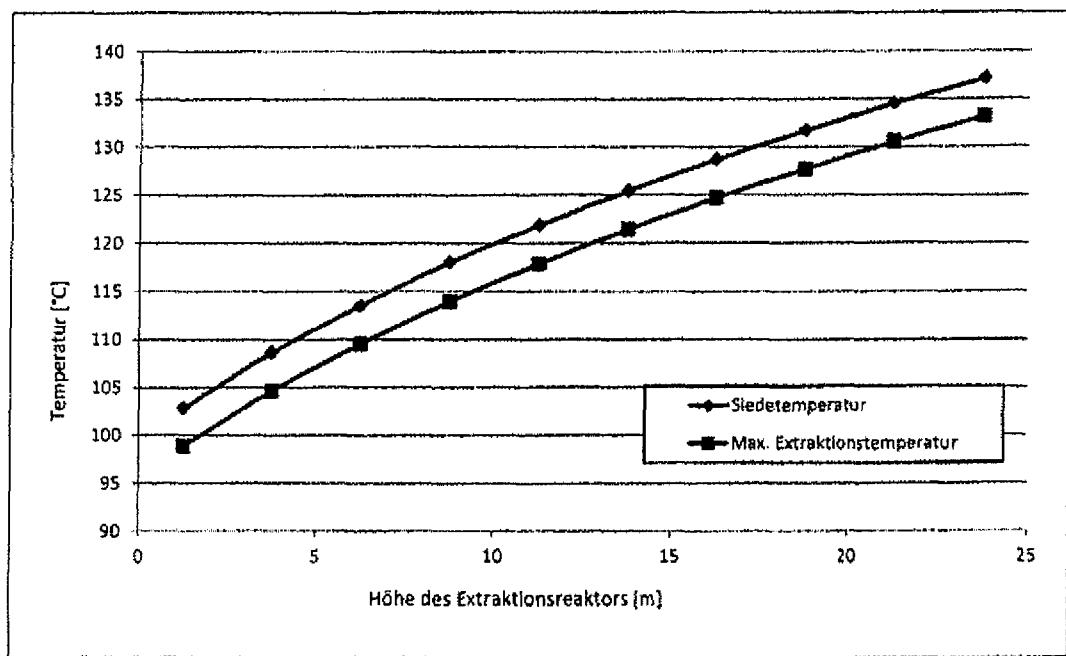


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/071987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D11/02 C08G69/14 C08G69/46
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D B01J C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 002 430 A (HOERAUF WERNER ET AL) 11 January 1977 (1977-01-11) column 1, lines 3-6 column 1, line 44 - column 3, line 67 figures 1-3 ----- DE 197 52 182 A1 (BASF AG [DE]) 27 May 1999 (1999-05-27) column 2, line 48 - column 6, line 4 Abbildung ----- DD 206 999 A1 (KRAMER PETER; HOCHHAUS THEODOR; KLEIM HOLGER) 15 February 1984 (1984-02-15) Seiten 3-6: Ausführungsbeispiel Abbildung ----- -/-	1-21 1-21 1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 January 2014	22/01/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Baumlin, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/071987

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 160 647 A (SENDOV STOYAN H ET AL) 10 July 1979 (1979-07-10) column 1, lines 8-13 column 2, lines 17-61 -----	1-21
X	US 2002/183478 A1 (FERGUSSON STUART B [CA] ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) paragraphs [0020] - [0025] figure 3 -----	1
X	US 2 578 670 A (CARLETON ROBERT A) 18 December 1951 (1951-12-18) column 8, line 18 - column 9, line 46 figure 1 -----	1
A	US 2 248 220 A (DONS EDDIE M ET AL) 8 July 1941 (1941-07-08) page 2, left-hand column, line 19 - page 3, left-hand column, line 5 figure 2 -----	2-21
A	DE 198 01 267 A1 (FISCHER KARL IND GMBH [DE] INVENTA FISCHER GMBH [DE]) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document -----	1-21
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/071987

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4002430	A	11-01-1977		AR 204345 A1 BE 825067 A1 CA 1066030 A1 DD 116247 A5 DE 2404510 A1 DK 678374 A FR 2259864 A1 GB 1491146 A IT 1028409 B JP S50109287 A LU 71749 A1 NL 7501125 A PL 96396 B1 SU 546263 A3 US 4002430 A		22-12-1975 31-07-1975 13-11-1979 12-11-1975 14-08-1975 29-09-1975 29-08-1975 09-11-1977 30-01-1979 28-08-1975 24-06-1975 04-08-1975 31-12-1977 05-02-1977 11-01-1977
DE 19752182	A1	27-05-1999		AU 1963899 A BG 64318 B1 BG 104459 A BR 9815006 A CA 2310848 A1 CN 1284096 A CO 5040145 A1 CZ 20001930 A3 DE 19752182 A1 EP 1030872 A1 ES 2172958 T3 HU 0100191 A2 ID 24217 A IL 136057 A JP 4233215 B2 JP 2001524562 A MY 129533 A PL 341572 A1 SK 6972000 A3 TR 200001511 T2 TW 393497 B US 6320021 B1 WO 9926998 A1		15-06-1999 30-09-2004 31-01-2001 24-09-2002 03-06-1999 14-02-2001 29-05-2001 15-11-2000 27-05-1999 30-08-2000 01-10-2002 28-05-2001 13-07-2000 31-08-2005 04-03-2009 04-12-2001 30-04-2007 23-04-2001 07-11-2000 22-07-2002 11-06-2000 20-11-2001 03-06-1999
DD 206999	A1	15-02-1984		NONE		
US 4160647	A	10-07-1979		NONE		
US 2002183478	A1	05-12-2002		BR 0210053 A CA 2447492 A1 CN 1513015 A CZ 20033072 A3 DE 60209746 T2 EP 1392758 A2 GE P20063776 B JP 3984224 B2 JP 2004531619 A MX PA03010922 A MY 127581 A PL 364555 A1 SK 14282003 A3 TW I254723 B		17-08-2004 27-12-2002 14-07-2004 12-05-2004 09-11-2006 03-03-2004 27-03-2006 03-10-2007 14-10-2004 17-02-2004 29-12-2006 13-12-2004 07-07-2004 11-05-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/071987

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
		US	2002183478 A1	05-12-2002
		WO	02102876 A2	27-12-2002
		ZA	200308138 A	20-10-2004
US 2578670	A	18-12-1951	NONE	
US 2248220	A	08-07-1941	NONE	
DE 19801267	A1	29-07-1999	CN 1225954 A DE 19801267 A1 NL 1011037 A1 NL 1011037 C2 TW 409134 B US 6194537 B1	18-08-1999 29-07-1999 16-07-1999 17-08-1999 21-10-2000 27-02-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/071987

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01D11/02 C08G69/14 C08G69/46
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01D B01J C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 002 430 A (HOERAUF WERNER ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) Spalte 1, Zeilen 3-6 Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 3, Zeile 67 Abbildungen 1-3 -----	1-21
X	DE 197 52 182 A1 (BASF AG [DE]) 27. Mai 1999 (1999-05-27) Spalte 2, Zeile 48 - Spalte 6, Zeile 4 Abbildung -----	1-21
X	DD 206 999 A1 (KRAMER PETER; HOCHHAUS THEODOR; KLEIM HOLGER) 15. Februar 1984 (1984-02-15) Seiten 3-6: Ausführungsbeispiel Abbildung ----- -/-	1-21

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/01/2014

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Baumlin, Sébastien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/071987

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 160 647 A (SENDOV STOYAN H ET AL) 10. Juli 1979 (1979-07-10) Spalte 1, Zeilen 8-13 Spalte 2, Zeilen 17-61 -----	1-21
X	US 2002/183478 A1 (FERGUSSON STUART B [CA] ET AL) 5. Dezember 2002 (2002-12-05)	1
A	Absätze [0020] - [0025] Abbildung 3 -----	2-21
X	US 2 578 670 A (CARLETON ROBERT A) 18. Dezember 1951 (1951-12-18)	1
A	Spalte 8, Zeile 18 - Spalte 9, Zeile 46 Abbildung 1 -----	2-21
X	US 2 248 220 A (DONS EDDIE M ET AL) 8. Juli 1941 (1941-07-08)	1
A	Seite 2, linke Spalte, Zeile 19 - Seite 3, linke Spalte, Zeile 5 Abbildung 2 -----	2-21
A	DE 198 01 267 A1 (FISCHER KARL IND GMBH [DE] INVENTA FISCHER GMBH [DE]) 29. Juli 1999 (1999-07-29) das ganze Dokument -----	1-21
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/071987

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4002430	A	11-01-1977		AR 204345 A1 BE 825067 A1 CA 1066030 A1 DD 116247 A5 DE 2404510 A1 DK 678374 A FR 2259864 A1 GB 1491146 A IT 1028409 B JP S50109287 A LU 71749 A1 NL 7501125 A PL 96396 B1 SU 546263 A3 US 4002430 A		22-12-1975 31-07-1975 13-11-1979 12-11-1975 14-08-1975 29-09-1975 29-08-1975 09-11-1977 30-01-1979 28-08-1975 24-06-1975 04-08-1975 31-12-1977 05-02-1977 11-01-1977
DE 19752182	A1	27-05-1999		AU 1963899 A BG 64318 B1 BG 104459 A BR 9815006 A CA 2310848 A1 CN 1284096 A CO 5040145 A1 CZ 20001930 A3 DE 19752182 A1 EP 1030872 A1 ES 2172958 T3 HU 0100191 A2 ID 24217 A IL 136057 A JP 4233215 B2 JP 2001524562 A MY 129533 A PL 341572 A1 SK 6972000 A3 TR 200001511 T2 TW 393497 B US 6320021 B1 WO 9926998 A1		15-06-1999 30-09-2004 31-01-2001 24-09-2002 03-06-1999 14-02-2001 29-05-2001 15-11-2000 27-05-1999 30-08-2000 01-10-2002 28-05-2001 13-07-2000 31-08-2005 04-03-2009 04-12-2001 30-04-2007 23-04-2001 07-11-2000 22-07-2002 11-06-2000 20-11-2001 03-06-1999
DD 206999	A1	15-02-1984		KEINE		
US 4160647	A	10-07-1979		KEINE		
US 2002183478	A1	05-12-2002		BR 0210053 A CA 2447492 A1 CN 1513015 A CZ 20033072 A3 DE 60209746 T2 EP 1392758 A2 GE P20063776 B JP 3984224 B2 JP 2004531619 A MX PA03010922 A MY 127581 A PL 364555 A1 SK 14282003 A3 TW I254723 B		17-08-2004 27-12-2002 14-07-2004 12-05-2004 09-11-2006 03-03-2004 27-03-2006 03-10-2007 14-10-2004 17-02-2004 29-12-2006 13-12-2004 07-07-2004 11-05-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/071987

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
		US	2002183478 A1	05-12-2002
		WO	02102876 A2	27-12-2002
		ZA	200308138 A	20-10-2004
US 2578670	A	18-12-1951	KEINE	
US 2248220	A	08-07-1941	KEINE	
DE 19801267	A1	29-07-1999	CN 1225954 A	18-08-1999
			DE 19801267 A1	29-07-1999
			NL 1011037 A1	16-07-1999
			NL 1011037 C2	17-08-1999
			TW 409134 B	21-10-2000
			US 6194537 B1	27-02-2001