

(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
07. Dezember 2017 (07.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/207106 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 29/151 (2006.01) C07C 31/08 (2006.01)
C07C 29/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/025104

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Mai 2017 (04.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102016006707.1 01. Juni 2016 (01.06.2016) DE

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

(72) Erfinder: PESCHEL, Andreas; Badstr. 25 a, 82515
Wolfratshausen (DE). OBERMEIER, Andreas; Buchgra-
ben 5, 85658 Egming (DE).

(74) Anwalt: WERNER, Fischer; LINDE AG, Technology &
Innovation Corporate Intellectual Property, Dr.-Carl-von-
Linde-Str. 6-14, 82049 Pullach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR PRODUCING ETHANOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON ETHANOL

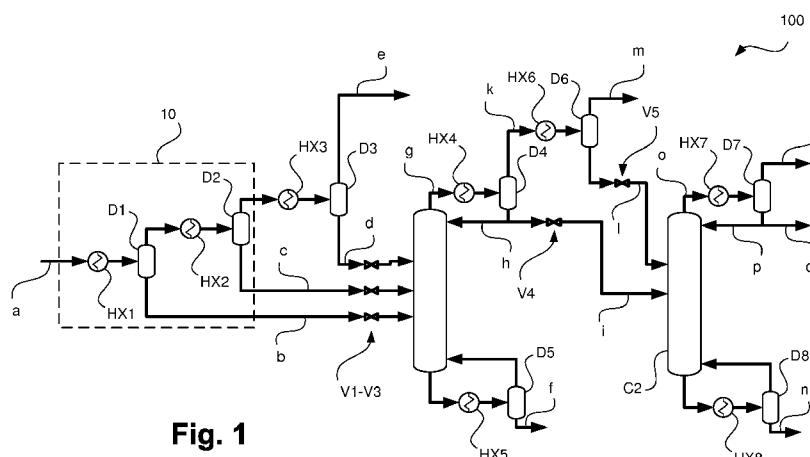


Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed is a method (100) for producing ethanol, during which a batch mixture, containing hydrogen and carbon monoxide and/or carbon dioxide, is subjected to catalytic ethanol direct synthesis (2) in order to obtain a product mixture containing methanol, ethanol, water, carbon dioxide and compounds with a boiling point lower than that of carbon dioxide, wherein using the product mixture a separation batch is formed, containing methanol, ethanol, water, carbon dioxide and compounds with a boiling point lower than that of carbon dioxide. According to the invention, at least most of the methanol, the ethanol and the water is separated from the separation batch, leaving a residual fraction with a low methanol, ethanol and water content and containing carbon dioxide and compounds with a boiling point lower than that of carbon dioxide, by cooling the separation batch to a temperature lower than 10°C

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

during a plurality of cooling steps, and downstream of the cooling steps condensation products containing methanol, ethanol and water respectively are separated from the separation batch, wherein by distillation using the condensation products, a fraction comprising at least mostly methanol, a fraction comprising at least mostly ethanol and a fraction comprising at least mostly water are formed, and at least part of the residual fraction is depleted of carbon dioxide. An appropriate system is also an object of the invention.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren (100) Herstellung von Ethanol vorgeschlagen, bei dem ein Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid enthaltendes Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, einer katalytischen Ethanoldirektsynthese (2) unterworfen wird, wobei unter Verwendung des Produktgemischs ein Trenneinsatz gebildet wird, der Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält. Dabei ist vorgesehen, dass das Methanol, das Ethanol und das Wasser unter Verbleib einer Restfraktion, die arm an Methanol, Ethanol und Wasser ist und Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, zumindest zum überwiegenden Anteil aus dem Trenneinsatz abgetrennt werden, indem der Trenneinsatz in mehreren Abkühlsschritten auf ein Temperaturniveau von weniger als 10 °C abgekühlt wird und stromab der Abkühlsschritte jeweils Methanol, Ethanol und Wasser enthaltende Kondensate aus dem Trenneinsatz abgeschieden werden, wobei unter Verwendung der Kondensate durch Destillation eine zumindest überwiegend Methanol, eine zumindest überwiegend Ethanol und eine zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion gebildet werden und zumindest ein Teil der Restfraktion an Kohlendioxid angereichert wird. Eine entsprechende Anlage ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Beschreibung

Verfahren und Anlage zur Herstellung von Ethanol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Ethanol aus Synthesegas gemäß den Oberbegriffen der unabhängigen Patentansprüche.

5

Stand der Technik

Ein Überblick über Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von Ethanol findet sich in gängigen Nachschlagewerken, beispielsweise im Artikel "Ethanol" in Ullmann's
10 Encyclopedia of Industrial Chemistry, Onlineveröffentlichung 15. Oktober 2011, DOI: 10.1002/14356007.a09_587.pub2.

Die Herstellung von Ethanol erfolgt derzeit überwiegend fermentativ aus Biomasse. Neben Biomasse kann auch Synthesegas fermentativ zu Ethanol umgesetzt werden.
15 Entsprechende Verfahren werden auch als Gasfermentation bezeichnet und sind beispielsweise bei Brown, R.C.: "Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture", Ames, Iowa State Press, 2008, beschrieben.

Die chemische Synthese von Ethanol aus Synthesegas ist ebenfalls bekannt. Sie kann
20 beispielsweise über das Intermediat Methanol erfolgen, das anschließend zu Ethanol und ggf. anderen höheren Alkoholen homologisiert wird. Entsprechende Verfahren sind in der US 4,882,360 A und der US 2013/0123377 A1 offenbart. Eine weitere Route ist die Umsetzung von Methanol zu Essigsäure und die anschließende Hydrierung der Essigsäure zu Ethanol. Beispiele hierfür sind der sogenannte TCX- und der
25 sogenannte SaaBre-Prozess. Die Herstellung von Ethanol durch Carbonylierung von Methanol oder die Hydratisierung von Ethylen ist ebenfalls bekannt.

Auch die chemische Direktsynthese von Ethanol aus Synthesegas, basierend auf Katalysatorsystemen mit den Elementen Rhodium, Ruthenium, Cobalt und/oder Eisen,
30 ist möglich. Die vorliegende Erfindung betrifft entsprechende Verfahren. Ein Überblick über die Katalysatoren findet sich bei Subramani, S.K. und Gangwal: "A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol", Energy & Fuels 22, 814–839, 2008.

Ein entsprechender Katalysator, der sehr selektiv Ethanol und insbesondere kaum höhere Alkohole erzeugt, ist bei Hu et al., "Conversion of Biomass-Derived Syngas to Alcohols and C2 Oxygenates using Supported Rh Catalysts in a Microchannel
5 Reactor", Catalysis Today 120, 90–95, 2007, beschrieben.

Bei der Direktsynthese von Ethanol aus Synthesegas, wie sie zuvor erläutert wurde, fallen Stoffgemische an, die neben dem Zielprodukt Ethanol auch Wasser, Methanol und leichtere Verbindungen enthalten können. Die vorliegende Erfindung stellt sich die
10 Aufgabe, ein Verfahren und eine Anlage anzugeben mittels dessen bzw. derer aus einem entsprechenden Stoffgemisch effizient und mit geringem Energieaufwand ein hinreichend reines Ethanolprodukt gebildet werden kann.

Die vorliegende Erfindung stellt sich damit die Aufgabe, bekannte Verfahren zur
15 Herstellung von Ethanol aus Synthesegas zu verbessern.

Offenbarung der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Ethanol
20 aus Synthesegas mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Ausgestaltungen sind jeweils Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und der nachfolgenden Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol vor, bei dem ein Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid, also die Komponenten von Synthesegas, enthaltendes Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende
25 Verbindungen enthält, einer katalytischen Ethanoldirektsynthese unterworfen wird. Unter Verwendung des Produktgemischs wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Trenneinsatz gebildet, der Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält.

Ist nachfolgend von "Synthesegas" die Rede, wird hierunter im hier verwendeten Sprachgebrauch, wie üblich, ein Gasgemisch verstanden, das zumindest überwiegend Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält. In dem in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Gasgemisch kann auch Kohlendioxid enthalten sein und entsprechend umgesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommt die eingangs erwähnte katalytischen Ethanoldirektsynthese von Ethanol zum Einsatz. Dies bedeutet, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ethanol zumindest zum Teil ohne Bildung von abtrennbaren Intermediaten aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff synthetisiert wird. Möglicherweise bei der Direktsynthese von Ethanol gebildete Intermediate reagieren zumindest teilweise, insbesondere noch am Katalysator, sofort weiter zu Ethanol und können daher nicht abgetrennt werden. Ein Verfahren zur Direktsynthese von Ethanol unterscheidet sich daher von den eingangs erwähnten Verfahren zur zweistufigen Synthese über Methanol oder Essigsäure, die als gesondert handhabbare und insbesondere abtrennbare Zwischenprodukte gebildet und erst anschließend weiter umgesetzt werden.

Eine Direktsynthese von Ethanol schließt die Bildung anderer Verbindungen nicht aus. So kann bei der Direktsynthese von Ethanol auch Methanol in nicht unerheblichen Mengen gebildet werden. Eines der Hauptprodukte der Direktsynthese ist jedoch Ethanol. Unter einem Hauptprodukt einer Synthese wird dabei hier ein Produkt verstanden, das einen Molanteil von mehr als 10%, insbesondere mehr als 10%, mehr als 20%, mehr als 30%, mehr als 40%, mehr als 50%, mehr als 60%, mehr als 70%, mehr als 80% oder mehr als 90%, bezogen auf alle in der Synthese gebildeten Produkte, umfasst. Werden beispielsweise in einer Direktsynthese von Ethanol 50% Ethanol und 50% Methanol gebildet, handelt es sich bei dem gebildeten Ethanol noch immer um ein bzw. eines der Hauptprodukte der Synthese. Bei der im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Direktsynthese von Ethanol werden neben Methanol vorzugsweise nur geringe Mengen an anderen, d.h. höheren, Alkoholen gebildet. Diese bilden also vorzugsweise nur Nebenprodukte. Es bilden sich jedoch ggf. nicht unerhebliche Mengen an Methan. Das jeweils gebildete Produktspektrum hängt wesentlich vom eingesetzten Katalysator ab.

Ist hier davon die Rede, dass ein Trenneinsatz "unter Verwendung" des Produktgemischs gebildet wird, sei hierunter verstanden, dass nicht das vollständige Produktgemisch zur Bildung des Trenneinsatzes verwendet werden muss und

gegebenenfalls auch zusätzliche Verbindungen, Gemische und dergleichen bei der Bildung eines derartigen Einsatzgemischs zum Einsatz kommen können.

Beispielsweise kann ein Produktgemisch, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Bildung eines Trenneinsatzes verwendet wird, beliebigen Umsetzungs-,

- 5 Aufbereitungs- und Trennschritten unterworfen werden. Entsprechendes gilt auch für andere hier erwähnte Gemische.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden das Methanol, das Ethanol und das Wasser unter Verbleib einer Restfraktion, die arm an Methanol, Ethanol und Wasser ist

- 10 und Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, zumindest zum überwiegenden Anteil aus dem Trenneinsatz abgetrennt, indem der Trenneinsatz in mehreren Abkühlschritten, insbesondere stufenweise mittels mehrerer Wärmetauscher, wie auch nachfolgend erläutert, auf ein Temperaturniveau von weniger als 10 °C abgekühlt wird und stromab der Abkühlschritte jeweils Methanol,
15 Ethanol und Wasser enthaltende Kondensate aus dem Trenneinsatz abgeschieden werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Verwendung der Kondensate durch Destillation eine zumindest überwiegend Methanol, eine zumindest überwiegend Ethanol und eine zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion gebildet und zumindest ein Teil der Restfraktion wird an Kohlendioxid abgereichert,
20 insbesondere von Kohlendioxid befreit.

Flüssige und gasförmige Gemische können im hier verwendeten Sprachgebrauch reich oder arm an einer oder mehreren Komponenten sein, wobei "reich" für einen Gehalt von wenigstens 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99%, 99,5%, 99,9% oder
25 99,99% und "arm" für einen Gehalt von höchstens 50%, 25%, 10%, 5%, 1%, 0,1% oder 0,01% auf molarer, Gewichts- oder Volumenbasis stehen kann. Enthält ein Gemisch dabei "überwiegend" eine oder mehrere Komponenten, ist sie insbesondere reich an dieser oder diesen im Sinne der soeben getroffenen Definition.

- 30 Die vorliegende Anmeldung verwendet zur Charakterisierung von Drücken und Temperaturen die Begriffe "Druckniveau" und "Temperaturniveau", wodurch zum Ausdruck gebracht werden soll, dass Drücke und Temperaturen in einer entsprechenden Anlage nicht in Form exakter Druck- bzw. Temperaturwerte verwendet werden müssen, um das erfinderische Konzept zu verwirklichen. Jedoch bewegen sich
35 derartige Drücke und Temperaturen typischerweise in bestimmten Bereichen, die

beispielsweise $\pm 1\%$, 5% , 10% , 20% oder sogar 50% um einen Mittelwert liegen. Entsprechende Druckniveaus und Temperaturniveaus können dabei in disjunkten Bereichen liegen oder in Bereichen, die einander überlappen. Insbesondere umfassen beispielsweise Druckniveaus auch unterschiedliche Drücke, die sich durch
5 unvermeidliche Druckverluste ergeben. Entsprechendes gilt für Temperaturniveaus. Bei hier in bar angegebenen Druckniveaus handelt es sich um Absolutdrücke.

Die Destillation im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt insbesondere in zwei Destillationssäulen. Zur baulichen Ausgestaltung von Destillationssäulen sei auf
10 einschlägige Lehrbücher verwiesen, beispielsweise K. Sattler: Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate. Weinheim: Wiley-VCH, 3. Auflage 2001. Einer Destillationssäule ist typischerweise immer zumindest eine flüssige Fraktion ("Sumpfflüssigkeit") und eine gasförmige Fraktion ("Kopfgas") in einem unteren ("Sumpf") bzw. oberen Bereich ("Kopf") entnehmbar.

15 Bei einer Destillationssäule handelt es sich um eine Trenneinrichtung, die dafür eingerichtet ist, ein gasförmig oder flüssig oder in Form eines Zweiphasengemischs mit flüssigen und gasförmigen Anteilen, ggf. auch im überkritischen Zustand, bereitgestelltes Stoffgemisch zumindest teilweise aufzutrennen, also aus dem
20 Stoffgemisch jeweils Reinstoffe oder Stoffgemische zu erzeugen, die gegenüber dem Stoffgemisch bezüglich zumindest einer Komponente angereichert bzw. abgereichert oder reich bzw. arm im oben erläuterten Sinne sind. Typischerweise sind Destillationssäulen als zylindrische Metallbehälter ausgebildet, die mit Einbauten, beispielsweise Siebböden oder geordneten oder ungeordneten Packungen,
25 ausgerüstet sind. Eine Destillationssäule zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass die Sumpfflüssigkeit teilweise mittels eines Sumpfverdampfers erwärmt wird, so dass kontinuierlich ein Teil verdampft und in der Destillationssäule gasförmig aufsteigt. Eine Destillationssäule ist ferner typischerweise mit einem sogenannten Kopfkondensator versehen, in dem zumindest ein Teil des Kopfgases zu einem
30 Kondensat verflüssigt und als flüssiger Rücklauf am Kopf der Destillationssäule aufgegeben wird. Ein Teil des Kopfgases kann aber auch anderweitig, beispielsweise als Produkt, verwendet werden.

Durch die spezifische Behandlung des Trenneinsatzes durch Abkühlen auf das
35 Temperaturniveau von weniger als $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung

erreicht werden, dass die Restfraktion besonders arm an Methanol, Ethanol und Wasser ist, weil diese Verbindungen nahezu vollständig in die gewonnenen Kondensate übergehen. Auf diese Weise kann die Restfraktion einer Kohlendioxidabtrennung unterworfen werden, beispielsweise einer bekannten Amin- oder Laugenwäsche, ohne dass hier Wertprodukte wie Methanol und Ethanol verloren gehen bzw. aufwendig aus der Ablauge zurückgewonnen werden müssten.

Bekanntermaßen umfassen entsprechende Kohlendioxidentfernungsschritte, ein Kohlendioxid enthaltendes Gasgemisch in einer Waschsäule einer aminhaltigen Flüssigkeit oder Lauge entgegenzuschicken. Eine entsprechende aminhaltige Flüssigkeit kann beispielsweise Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Methyldiethanolamin (MDEA) und/oder Diglycolamin (DGA) enthalten. Zur Regeneration der aminhaltigen Flüssigkeit oder Lauge kann aus dieser in einer zweiten Säule das Kohlendioxid nach Erwärmung und Entspannung wieder desorbiert werden. Eine entsprechende Desorption von in die aminhaltige Flüssigkeit übergegangenem Methanol und Ethanol ist hingegen nicht ohne weiteres möglich. Methanol und Ethanol müssten aus der aminhaltigen Flüssigkeit aufwendig abdestilliert werden. Sofern die Komponenten nicht abgetrennt werden, reichern sie sich in der Flüssigkeit oder Lauge an und führen zu einer Verschlechterung der Absorption.

Insbesondere ist in einem entsprechenden Verfahren vorgesehen, dass der letzte der mehreren Abkühlschritte eine Abkühlung des Trenneinsatzes in einem mit einem organischen flüssigen Kältemittel gekühlten Wärmetauscher umfasst. Auf diese Weise kann das zuvor erwähnte Temperaturniveau von weniger als 10 °C erreicht werden.

Die Kühlung stromauf dieses letzten Wärmetauschers kann hingegen vorteilhafterweise in besonders einfacher und kostengünstiger Weise mittels Kühlwasser bzw. Luft erfolgen. Insbesondere ist dabei vorgesehen, dass ein stromauf des letzten Abkühlschritts vorgenommener vorheriger Abkühlschritt eine Abkühlung des Trenneinsatzes in einem mit Kühlwasser gekühlten Wärmetauscher umfasst, und dass stromauf des vorherigen Abkühlschritts wenigstens ein weiterer Abkühlschritt des Trenneinsatzes in einem mit Luft gekühlten Wärmetauscher vorgenommen wird. Der Abkühlschritt des Trenneinsatzes in dem mit Luft gekühlten Wärmetauscher kann in bestimmten Fällen auch entfallen.

Die vorliegende Erfindung eignet sich dabei insbesondere für Verfahren bei denen der Trenneinsatz in den mehreren Abkühlschritten ausgehend von einem Temperaturniveau von 100 bis 250 °C abgekühlt wird. Diese Temperaturniveau liegt typischerweise stromab eines Ethanoldirektsynthesereaktors vor. Die mehreren

5 Abkühlschritten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise auf einem Druckniveau von anfänglich 20 bis 100 bar durchgeführt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Destillation vorteilhafterweise auf einem Druckniveau von 2 bis 10 bar vorgenommen. Insbesondere können hierbei zwei auf

10 unterschiedlichen Druckniveaus betriebene Destillationssäulen zum Einsatz kommen, wodurch eine besonders energiesparende Trennung erzielt werden kann.

So können in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Kondensate zur Destillation insbesondere zunächst in eine erste Destillationssäule eingespeist werden, in der eine

15 Sumpfflüssigkeit gebildet und zum Teil als die zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion entnommen wird. Bei der zumindest überwiegend Wasser enthaltenden Fraktion handelt es sich um jene Fraktion mit dem höchsten Siedepunkt, die sich deshalb, und aufgrund des Siedepunktsabstands zu Methanol und Ethanol vergleichsweise einfach abtrennen lässt. Auch Reste an Methanol und Ethanol können

20 in dieser Fraktion enthalten sein.

Kopfgas der ersten Destillationssäule wird vorteilhafterweise einer ersten Kopfgasabkühlung unterworfen, stromab derer unter Verbleib einer ersten Kopfgasrestfraktion ein erstes Kopfgaskondensat abgeschieden wird, das zum Teil in

25 die erste Destillationssäule zurückgeführt und zum Teil in eine zweite Destillationssäule überführt wird. Die erste Kopfgasrestfraktion enthält insbesondere noch einen Teil der in dem Kopfgas der ersten Destillationssäule enthaltenen Alkohole. Zu deren Rückgewinnung wird vorteilhafterweise die erste Kopfgasrestfraktion einer zweiten Kopfgasabkühlung unterworfen, stromab derer unter Verbleib einer an Methanol,

30 Ethanol und Wasser armen oder freien gasförmigen zweiten Kopfgasrestfraktion ein zweites Kopfgaskondensat abgeschieden wird, das zumindest zum Teil in die zweite Destillationssäule überführt wird. Weil sich das erste und das zweite Kopfgaskondensat in ihren Zusammensetzungen unterscheiden, werden diese bzw. deren entsprechende Anteile dabei vorteilhafterweise in unterschiedlichen Höhen in die zweite

35 Destillationssäule eingespeist.

Durch die erläuterte Behandlung des Kopfgases der ersten Destillationssäule, also einer nur teilweisen Kondensation nach der ersten Kopfgasabkühlung und der weiteren Kondensation nach der zweiten Kopfgasabkühlung, ist es möglich, einen zur ersten
5 Kopfgasabkühlung verwendeten Wärmetauscher auf einem Temperaturniveau zu betreiben, das höher ist als das Temperaturniveau, das in einem Sumpfverdampfer der zweiten Destillationssäule zum Einsatz kommt. Auf diese Weise ist es möglich, den zur ersten Kopfgasabkühlung verwendeten Wärmetauscher und den Sumpfverdampfer der zweiten Destillationssäule thermisch zu koppeln. Die zweite Destillationssäule ist
10 hierzu auf einem geringeren Druckniveau zu betreiben als die erste Destillationssäule. Der Sumpfverdampfer der zweiten Destillationssäule wird dabei mit Abwärme des zur ersten Kopfgasabkühlung verwendeten Wärmetauschers betrieben.

Auch ohne thermische Kopplung der Destillationssäulen ist die Verwendung einer
15 zweiten Abkühlstufe zur Rückgewinnung der Wertprodukte sinnvoll. Weil die vergleichsweise die hohe Temperatur in der ersten Kopfgasabkühlung einen Verlust an den Wertprodukten Methanol und Ethanol in die erste Kopfgasrestfraktion bewirkt, wird diese der zweiten Kopfgasabkühlung, insbesondere auf ein Temperaturniveau unterhalb der Kühlwassertemperatur, unterworfen. Weil die erste Kopfgasabkühlung
20 aber bereits erfolgt und damit ein großer Teil von Methanol und Ethanol bereits abgeschieden sind, und weil durch die erste Kopfgasabkühlung die Temperatur bereits beträchtlich reduziert wurde, ist die zweite Kopfgasabkühlung energiesparend, d.h. unter Einsatz vergleichsweise geringer Kältemittelströme und klein bauender Wärmetauscher, möglich.

25 Insbesondere erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung die erste Kopfgasabkühlung auf ein Temperaturniveau von 140 bis 80 °C und die zweite Kopfgasabkühlung auf ein Temperaturniveau von 40 bis -20 °C. Auf diese Weise lässt sich bei den zuvor erwähnten Druckniveaus eine nahezu vollständige oder vollständige
30 Abscheidung von Methanol und Ethanol bewirken.

Wie erwähnt, ist insbesondere für die erläuterte thermische Kopplung der ersten und zweiten Destillationssäule ein Druckunterschied erforderlich. Daher wird die zweite Destillationssäule vorteilhafterweise auf einem Druckniveau betrieben, das unterhalb
35 eines Druckniveaus liegt, auf dem die erste Destillationssäule betrieben wird. Der

Druckunterschied kann beispielsweise bei 1 bis 10 bar liegen, wobei die erste Destillationssäule beispielsweise bei 2 bis 10 bar und die zweite Destillationssäule beispielsweise bei 1 bis 5 bar betrieben werden kann.

- 5 Durch die erläuterten Maßnahmen und einen entsprechenden Betrieb der zweiten Destillationssäule wird in dieser eine Sumpfflüssigkeit gebildet, die zum Teil als die zumindest überwiegend Ethanol enthaltende Fraktion entnommen werden kann. Kopfgas der zweiten Destillationssäule kann einer dritten Kopfgasabkühlung unterworfen werden, stromab derer unter Verbleib einer an Methanol armen oder freien
- 10 gasförmigen dritten Kopfgasrestfraktion ein drittes Kopfgaskondensat abgeschieden wird, das zum Teil in die zweite Destillationssäule zurückgeführt und zum Teil als die zumindest überwiegend Methanol enthaltende Fraktion entnommen wird.

- Die vorliegende Erfindung erstreckt sich ferner auf eine Anlage zur Herstellung von
- 15 Ethanol, die dafür eingerichtet ist, ein Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltendes Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, einer katalytischen Ethanoldirektsynthese zu unterwerfen. Diese weist Mittel auf, die dafür eingerichtet sind, unter Verwendung des Produktgemischs einen Trenneinsatz zu
- 20 bilden, der ebenfalls Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält. Erfindungsgemäß ist eine Trenneinrichtung vorgesehen, die dafür eingerichtet ist, das Methanol, das Ethanol und das Wasser unter Verbleib einer Restfraktion, die arm an Methanol, Ethanol und Wasser ist und Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen
- 25 enthält, zumindest zum überwiegenden Anteil aus dem Trenneinsatz abzutrennen, indem der Trenneinsatz in mehreren Abkühlschritten auf ein Temperaturniveau von weniger als 10 °C abgekühlt wird und stromab der Abkühlschritte jeweils Methanol, Ethanol und Wasser enthaltende Kondensate aus dem Trenneinsatz abgeschieden werden. Ferner sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel vorgesehen, die
- 30 dafür eingerichtet sind, unter Verwendung der Kondensate durch Destillation eine zumindest überwiegend Methanol, eine zumindest überwiegend Ethanol und eine zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion zu bilden und zumindest einen Teil der Restfraktion an Kohlendioxid abzureichern.

Eine entsprechende Anlage ist insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens eingerichtet, wie es zuvor ausführlich erläutert wurde, und weist hierzu entsprechende Mittel auf. Auf die zuvor bezüglich des Verfahrens in seinen Ausgestaltungen genannten Merkmale und Vorteile wird daher ausdrücklich verwiesen.

5

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert, welche eine Ausführungsform der Erfindung veranschaulicht.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

10

Figur 1 veranschaulicht ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnung

15 In Figur 1 ist ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Prozessflussdiagramms veranschaulicht und insgesamt mit 100 bezeichnet. Die in Figur 1 gezeigten Elemente stellen zugleich Teile einer entsprechenden Anlage dar, weshalb die nachfolgenden Erläuterungen eine solche Anlage gleichermaßen betreffen.

20

In dem Verfahren 100 wird mittels katalytischer Ethanoldirektsynthese (nicht veranschaulicht) ein Produktstrom erzeugt, der zur Bildung eines Trenneinsatzes in Form eines Stoffstroms a verwendet wird. Dieser wird einer Abkühl- und Kondensationskette 10 zugeführt.

25

Der Stoffstrom a weist insbesondere nicht umgesetzten Wasserstoff, nicht umgesetztes Kohlenmonoxid, Methanol, Ethanol, Methan, Wasser, Kohlendioxid und andere NebenkompONENTEN (letztere in geringen Mengen) auf. Er kann bereits durch Wärmeintegration vorgekühlt sein und typischerweise auf einem Temperaturniveau von 30 70 bis 250 °C und einem Druckniveau von 20 bis 100 bar vorliegen.

Der Stoffstrom a wird dabei zunächst durch einen Wärmetauscher HX1 geführt, der beispielsweise mit Luft gekühlt werden kann. Durch die Abkühlung bildet sich eine flüssige Phase aus, die anschließend in einem Abscheider D1 abgeschieden und in 35 Form eines Stoffstroms b abgezogen werden kann.

Ein gasförmig bleibender Anteil wird vom Kopf des Abscheiders D1 abgezogen (nicht gesondert bezeichnet) und durch einen Wärmetauscher HX2 geführt, geführt, der beispielsweise mit Wasser gekühlt werden kann. Durch die Abkühlung bildet sich eine flüssige Phase aus, die anschließend in einem Abscheider D2 abgeschieden und in Form eines Stoffstroms c abgezogen werden kann.

Ein gasförmig bleibender Anteil wird vom Kopf des Abscheiders D2 abgezogen (erneut nicht gesondert bezeichnet) und durch einen Wärmetauscher HX3 geführt, geführt, der mit einem geeigneten Kühlmittel gekühlt werden kann. Durch die Abkühlung bildet sich auf einem Temperaturniveau von weniger als 10°C eine flüssige Phase aus, die anschließend in einem Abscheider D3 abgeschieden und in Form eines Stoffstroms d abgezogen werden kann.

Ein gasförmig bleibender Anteil wird in Form eines Stoffstroms e vom Kopf des Abscheiders D3 abgezogen. Der Stoffstrom e ist arm an Methanol, Ethanol und Wasser und ggf. weiteren flüssigen NebenkompONENTEN und kann beispielsweise in einen Kohlendioxidentfernungsschritt eingeleitet werden, ohne die Wertprodukte aufwendig zurückgewinnen zu müssen oder zu verlieren. Er besteht i.d.R. hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan sowie ggf. weiteren gasförmigen NebenkompONENTEN.

Die Stoffströme b bis d enthalten im Wesentlichen die Komponenten Methanol, Ethanol und Wasser sowie ggf. weitere flüssige NebenkompONENTEN und aus der Gasphase gelöste leichtere Komponenten. Die so gewonnen Kondensatströme b bis d werden in Drosselorganen V1, V2, V3 entspannt und in unterschiedlichen Höhen in eine erste Destillationssäule C1 eingeleitet. Die Destillationssäule C1 wird auf einem niedrigeren Druck als jenem des Stoffstroms a betrieben, üblicherweise bei 2 bis 10 bar.

Als Sumpfflüssigkeit der ersten Destillationssäule C1 wird Wasser, ggf. mit schwereren Verunreinigungen, in Form eines Stoffstroms f gewonnen, wobei ein Sumpfverdampfer in Form eines Wärmetauschers HX5 und ein Abscheider D5 eingesetzt werden. Als Kopfgas der ersten Destillationssäule C1 werden die Alkohole (vor allem Methanol und Ethanol) mit einem gewissen Wasseranteil gewonnen. Das Kopfgas wird dabei in Form eines Stoffstroms g abgezogen, in einem Wärmetauscher HX4 abgekühlt ("erste

Kopfgasabkühlung") und teilweise kondensiert. Ein in einem Abscheider HX4 abgeschiedenes Kondensat ("erstes Kopfgaskondensat") wird zum Teil in Form eines Stoffstroms h als Rücklauf auf die erste Destillationssäule C1 genutzt. Der andere Teil des Kondensats wird in Form eines Stoffstroms i an einem Drosselorgan V4 weiter
5 entspannt und in eine zweite Destillationssäule C2 eingeleitet.

Der Stoffstrom g wird nur teilweise kondensiert, um den Wärmetauscher HX4 bei einer höheren Temperatur als die eines Sumpfverdampfers der zweiten Destillationssäule C2 bzw. dessen Wärmetauschers HX8 betreiben zu können. Dadurch ist eine
10 thermische Kopplung der Destillationssäulen C1 und C2 möglich. Voraussetzung hierfür ist jedoch der Betrieb der zweiten Destillationssäule C2 auf einem niedrigeren Druckniveau als der Destillationssäule C1. Durch die thermische Kopplung wird die Abwärme des Wärmetauschers HX4 genutzt, um den Wärmetauscher HX8 zu betreiben, was eine Steigerung der Energieeffizienz des Verfahrens ermöglicht.
15 Allerdings führt die hohe Temperatur in HX4 zu Verlusten an Wertprodukten.

Daher wird der nach der ersten Kopfgasabkühlung gasförmig verbliebende Rest ("erste Kopfgasrestfraktion") in Form eines Stoffstroms k einer weiteren Abkühlung ("zweite Kopfgasabkühlung") in einem Wärmetauscher HX6 auf zumindest ein tieferes
20 Temperaturniveau als Kühlwasserniveau unterworfen, um auf diese Weise weitere Wertprodukte (Alkohole) aus dem Stoffstrom k zu entfernen. Die Wertprodukte werden auf diese Weise energieeffizient durch eine Abkühlung des Stoffstroms k in dem Wärmetauscher HX6 mit anschließender Trennung in einem Abscheider D6 zurückgewonnen. Das Kondensat aus dem Abscheider D6 ("zweites
25 Kopfgaskondensat") wird ggf. über ein Drosselorgan V5 entspannt und in Form eines Stoffstroms l in die zweite Destillationssäule C2 eingeleitet. Ein gasförmiger Rest des Stoffstroms k ist arm an Alkoholen und Wasser und wird in Form eines Stoffstroms m ausgeleitet. Er kann beispielsweise mit dem Stoffstrom e vereinigt, thermisch verwertet oder zur Synthesegaserzeugung rezykliert werden.

30 Auch ohne thermische Kopplung der Destillationssäulen C1 und C2 ist die Verwendung einer zweiten Abkühlstufe aus dem Wärmetauscher HX6 und dem Abscheider D6 zur Rückgewinnung an Wertprodukten sinnvoll. Der Wärmetauscher HX6 wird dabei bei einer geringeren Temperatur als der Wärmetauscher HX4 betrieben.

Als Sumpfflüssigkeit der zweiten Destillationssäule C2 wird überwiegend Ethanol, ggf. mit einem Anteil Wasser, in Form eines Stoffstroms n gewonnen, wobei ein Sumpfverdampfer in Form des erwähnten Wärmetauschers HX8 und ein Abscheider D8 eingesetzt werden. Das Kopfgas der zweiten Destillationssäule C2 enthält

5 überwiegend Methanol. Es wird in Form eines Stoffstroms o abgezogen, in einem Wärmetauscher HX7 abgekühlt ("dritte Kopfgasabkühlung") und teilweise kondensiert. Ein in einem Abscheider D7 abgeschiedenes Kondensat ("drittes Kopfgaskondensat") wird zum Teil in Form eines Stoffstroms p als Rücklauf auf die zweite Destillationssäule C1 genutzt. Der andere Teil des Kondensats wird in Form eines Stoffstroms q als

10 Produkt abgegeben oder beispielsweise in die Ethanoldirektsynthese rezykliert. Ein gasförmig verbleibender Rest wird in Form eines Stoffstroms r abgezogen und kann ähnlich wie der Stoffstrom m behandelt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren (100) Herstellung von Ethanol, bei dem ein Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid enthaltendes Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, einer katalytischen
5 Ethanoldirektsynthese (2) unterworfen wird, wobei unter Verwendung des Produktgemischs ein Trenneinsatz gebildet wird, der Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest das Methanol, das Ethanol und das Wasser
10 unter Verbleib einer Restfraktion, die arm an Methanol, Ethanol und Wasser ist und Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, zumindest zum überwiegenden Anteil aus dem Trenneinsatz abgetrennt werden, indem der Trenneinsatz in mehreren Abkühlschritten auf ein Temperaturniveau von weniger als 10 °C abgekühlt wird und stromab der Abkühlschritte jeweils
15 Methanol, Ethanol und Wasser enthaltende Kondensate aus dem Trenneinsatz abgeschieden werden, wobei unter Verwendung der Kondensate durch Destillation eine zumindest überwiegend Methanol, eine zumindest überwiegend Ethanol und eine zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion gebildet werden und zumindest ein Teil der Restfraktion an Kohlendioxid angereichert wird.
20
2. Verfahren (100) nach Anspruch 1, bei dem der letzte der mehreren Abkühlschritte eine Abkühlung des Trenneinsatzes in einem mit einem flüssigen Kältemittel gekühlten Wärmetauscher (HX3) umfasst.
- 25 3. Verfahren (100) nach Anspruch 2, bei dem ein stromauf des letzten Abkühlschritts vorgenommener vorheriger Abkühlschritt eine Abkühlung des Trenneinsatzes in einem mit Kühlwasser gekühlten Wärmetauscher (HX2) umfasst.
- 30 4. Verfahren (100) nach Anspruch 3, bei dem stromauf des vorherigen Abkühlschritts wenigstens ein weiterer Abkühlschritt des Trenneinsatzes in einem mit Luft gekühlten Wärmetauscher (HX1) vorgenommen wird.

5. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Trenneinsatz in den mehreren Abkühlschritten ausgehend von einem Temperaturniveau von 70 bis 250 °C abgekühlt wird.
- 5 6. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Trenneinsatz den mehreren Abkühlschritten auf einem Druckniveau von anfänglich 20 bis 100 bar unterworfen wird.
- 10 7. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Destillation auf einem Druckniveau von 1 bis 10 bar vorgenommen wird.
- 15 8. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Kondensate zur Destillation zunächst in eine erste Destillationssäule (C1) eingespeist werden, in der eine Sumpfflüssigkeit gebildet und zum Teil als die zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion entnommen wird.
- 20 9. Verfahren (100) nach Anspruch 8, bei dem Kopfgas der ersten Destillationssäule einer ersten Kopfgasabkühlung unterworfen wird, stromab derer unter Verbleib einer ersten Kopfgasrestfraktion ein erstes Kopfgaskondensat abgeschieden wird, das zum Teil in die erste Destillationssäule (C1) zurückgeführt und zum Teil in eine zweite Destillationssäule (C2) überführt wird.
- 25 10. Verfahren (100) nach Anspruch 9, bei dem die erste Kopfgasabkühlung unter Verwendung eines Wärmetauschers (HX4) vorgenommen wird, dessen Abwärme zumindest teilweise beim Verdampfen einer Sumpfflüssigkeit der zweiten Destillationssäule (C2) eingesetzt wird.
- 30 11. Verfahren (100) nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die erste Kopfgasrestfraktion einer zweiten Kopfgasabkühlung unterworfen wird, stromab derer unter Verbleib einer an Methanol, Ethanol und Wasser armen oder freien gasförmigen zweiten Kopfgasrestfraktion ein zweites Kopfgaskondensat abgeschieden wird, das in die zweite Destillationssäule (C2) überführt wird.

12. Verfahren (100) nach Anspruch 11, bei dem die erste Kopfgasabkühlung auf ein Temperaturniveau von 140 bis 80 °C und die zweite Kopfgasabkühlung auf ein Temperaturniveau von 40 bis –20 °C erfolgt.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, bei dem die zweite Destillationssäule (C2) auf einem Druckniveau betrieben wird, das unterhalb eines Druckniveaus liegt, auf dem die erste Destillationssäule (C2) betrieben wird.
- 10 14. Verfahren (100) nach einem der Ansprüche 9 bis 13, bei dem in der zweiten Destillationssäule (C2) eine Sumpfflüssigkeit gebildet und zum Teil als die zumindest überwiegend Ethanol enthaltende Fraktion entnommen wird, und bei dem Kopfgas der zweiten Destillationssäule (C2) einer dritten Kopfgasabkühlung unterworfen wird, stromab derer unter Verbleib einer an Methanol armen oder freien gasförmigen dritten Kopfgasrestfraktion ein drittes Kopfgaskondensat
15 abgeschieden wird, wobei das dritte Kopfgaskondensat zum Teil in die zweite Destillationssäule (C2) zurückgeführt und zum Teil als die zumindest überwiegend Methanol enthaltende Fraktion entnommen wird.
- 20 15. Anlage zur Herstellung von Ethanol, die dafür eingerichtet ist, ein Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid enthaltendes Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, einer katalytischen Ethanoldirektsynthese (2) zu unterwerfen, und mit Mitteln, die dafür eingerichtet sind, unter Verwendung des Produktgemischs einen Trenneinsatz zu bilden, der
25 Methanol, Ethanol, Wasser, Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, **gekennzeichnet durch**, eine Trenneinrichtung, die dafür eingerichtet ist, das Methanol, das Ethanol und das Wasser unter Verbleib einer Restfraktion, die arm an Methanol, Ethanol und Wasser ist und Kohlendioxid und tiefer als Kohlendioxid siedende Verbindungen enthält, zumindest zum
30 überwiegenden Anteil aus dem Trenneinsatz abzutrennen, indem der Trenneinsatz in mehreren Abkühlschritten auf ein Temperaturniveau von weniger als 10 °C abgekühlt wird und stromab der Abkühlschritte jeweils Methanol, Ethanol und Wasser enthaltende Kondensate aus dem Trenneinsatz abgeschieden werden, und durch Mittel, die dafür eingerichtet sind, unter Verwendung der Kondensate
35 durch Destillation eine zumindest überwiegend Methanol, eine zumindest

überwiegend Ethanol und eine zumindest überwiegend Wasser enthaltende Fraktion zu bilden und zumindest einen Teil der Restfraktion an Kohlendioxid abzureichern.

- 5 16. Anlage nach Anspruch 15, die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14 eingerichtet ist.

1/1

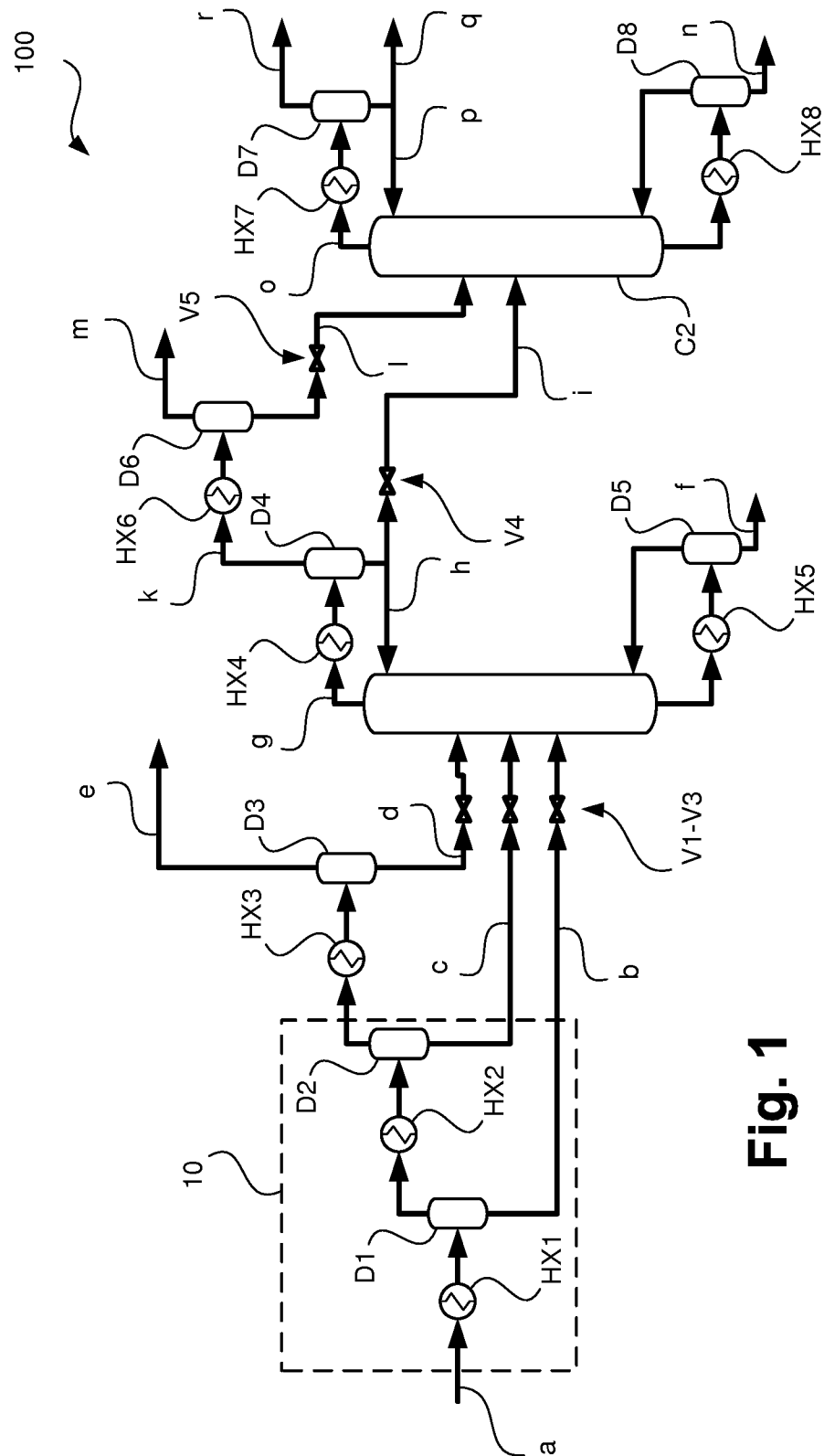


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/025104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/151 C07C29/78 C07C31/08
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)
C07C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/069452 A1 (ROBOTA HEINZ JUERGEN [US]) 12 March 2009 (2009-03-12) figures 1-3 paragraphs [0076] - [0085] -----	1-16



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

3 July 2017

Date of mailing of the international search report

17/07/2017

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

Fitz, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/025104

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009069452	A1	12-03-2009	
		AU 2008299253 A1	19-03-2009
		BR PI0815534 A2	10-02-2015
		CA 2698414 A1	19-03-2009
		EP 2185490 A2	19-05-2010
		US 2009069452 A1	12-03-2009
		WO 2009035851 A2	19-03-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C29/151 C07C29/78 C07C31/08
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/069452 A1 (ROBOTA HEINZ JUERGEN [US]) 12. März 2009 (2009-03-12) Abbildungen 1-3 Absätze [0076] - [0085] -----	1-16



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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juli 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2017

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

Fitz, Wolfgang

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/025104

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2009069452 A1	12-03-2009	AU 2008299253 A1	19-03-2009
		BR PI0815534 A2	10-02-2015
		CA 2698414 A1	19-03-2009
		EP 2185490 A2	19-05-2010
		US 2009069452 A1	12-03-2009
		WO 2009035851 A2	19-03-2009
