(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
13. Dezember 2012 (13.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/167297 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C02F 1/72 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 101/36 (2006.01) *C02F 9/00* (2006.01)
C02F 101/34 (2006.01) *C02F 1/66* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2012/000163

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2012 (06.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 839/2011 7. Juni 2011 (07.06.2011) AT

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder : **KANZLER, Walter** [AT/AT]; Stiftingtalstraße 165 d, A-8010 Graz (AT).

(74) Anwalt: **WILDHACK & JELLINEK PATENTANWÄLTE**; Landstrasser Hauptstrasse 50, A-1030 Wien (AT).

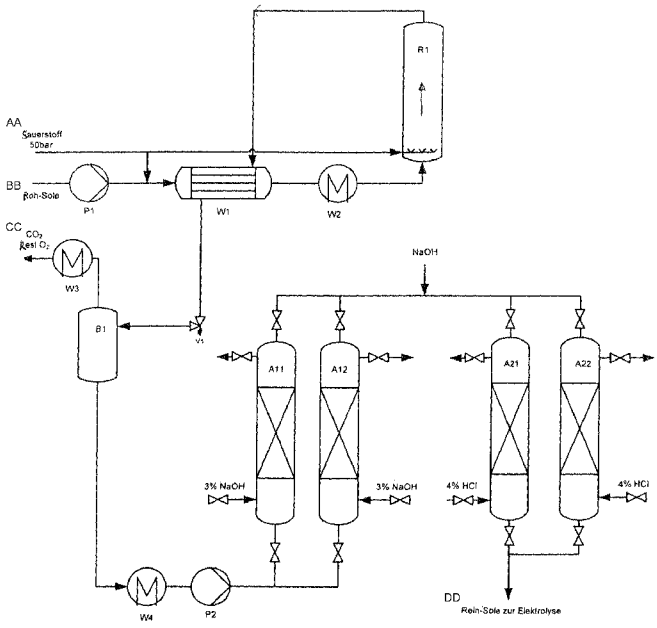
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: METHOD FOR PROCESSING CONTAMINATED BRINE SOLUTIONS FOR CHLOR-ALKALI ELECTROLYSIS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON VERUNREINIGTEN SOLELÖSUNGEN FÜR DIE CHLOR-ALKALI-ELEKTROLYSE



AA... Oxygen
BB... Raw brine
CC... CO_2, Remainder O_2
DD... Pure brine for electrolysis

(57) **Abstract**: The invention relates to a novel method for removing TOC and AOX from brine, which arises for example in the production of epichlorohydrin, by means of high-pressure wet oxidation with iron(II) salts as catalysts and oxygen as an oxidant at temperatures of 170 to 260°C. The pH value of the brine is set to less than 2 and the brine is brought to a pressure of 30 to 60 bar. Said oxidation leads to acetic acid, which in a second method step is adsorbed from the brine onto synthetic activated carbon, while the catalyst salts are precipitated in a last method step. After the pH value has been raised, the iron salts are removed.

(57) **Zusammenfassung**: Gegenstand der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Entfernung von TOC und AOX aus Sole, welche z.B. in der Herstellung von Epichlorhydrin anfällt, durch Hochdruck-Nassoxidation mit Eisen(ll)-Salzen als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei Temperaturen von 170 bis 260°C. Der pH-Wert der Sole wird auf kleiner 2 eingestellt und die Sole auf einen Druck von 30 bis 60 bar gebracht. Diese Oxidation führt zu Essigsäure, welche in einem zweiten Verfahrensschritt aus der Sole an synthetischer Aktivkohle adsorbiert wird, während die Katalysatorsalze in einer letzten Verfahrensstufe wieder abgeschieden werden. Nach Anhebung des pH-Wetes werden die Eisensalze abgetrennt.

WO 2012/167297 A1

Veröffentlicht:

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

Verfahren zur Aufbereitung von verunreinigten Solelösungen für die Chlor-Alkali-Elektrolyse

Bei Verseifungs-Prozessen, wie z.B. bei der Herstellung von Epichlorhydrin, u.a. fallen mehr oder weniger konzentrierte Kochsalz-Lösungen – Sole – an, deren Einleitung in Vorfluter nicht erlaubt ist, da neben der Salz-Fracht noch Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen bzw. halogenierten Kohlenwasserstoffen, meist chlorierten Kohlenwasserstoffen enthalten sind. Andererseits sind die Sole-Lösungen oft frei von anorganischen Verunreinigungen, was sie zu einem interessanten Rohstoff für die Chlor-Alkali-Elektrolyse macht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine derartige Sole so zu reinigen, dass sie als Rohstoff für die Elektrolyse dienen kann.

Im Falle der Herstellung von Epichlorhydrin entsteht eine Sole, die ca. 20 Gew.% NaCl enthält und mit ca. 8000 mg/l TOC, verursacht durch Glyzerin, Epichlorhydrin und Dichlorhydrin, belastet ist. Wegen des hohen Salzgehaltes kann die Sole nur in ca. 20- bis 100-fach verdünnter Form in eine konventionelle biologische Kläranlage eingeleitet werden.

Ähnliche Sole-Lösungen entstehen auch bei der Herstellung der Epoxid-Harze, wobei ebenfalls mit Natronlauge ein Chlor-Atom aus dem Epichlorhydrin abgespaltet wird.

Konventionelle Verfahren zur Nassoxidation, wie mit Peroxid, Hypochlorit, UV, Ozon, sowie Elektrooxidation scheiden wegen Ineffizienz aus. Bei diesen Verfahren wird nämlich, angewendet auf diese Sole, vorzugsweise Chlor-Gas produziert und nur in geringem Maße der TOC und AOX abgebaut.

Verfahren zur Druckoxidation, wie sie dem Stand der Technik entsprechen, gemäß z.B. DE 102006001955, die mit festen Katalysatoren arbeiten, weisen bei Salzlösungen keinen erforderlichen Umsatz auf, da die Katalysatoren wegen der gebildeten Salzsäure keine Lebensdauer erzielen. Auch jene Verfahren, die Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwenden, z.B. gemäß EP 0680931, erzielen keine nennenswerten Umsätze in Sole-Lösungen.

US 6,139,755 behandelt kommunales Abwasser mit einem Radikal-Starter, einem Katalysator und Sauerstoff bei 80 bis 140 °C, wobei als Katalysator Metallsalze und als Radikal-Starter Wasserstoffperoxid verwendet werden. Es handelt sich dabei offensichtlich um eine Art „Fenton-Reaktion. Bei Sole funktioniert dieses Verfahren nicht.

Überraschenderweise wurde aber erfindungsgemäß herausgefunden, dass Eisen(II)-Salze bei höheren Temperaturen (> 220°C) mit Sauerstoff auch in Sole TOC und AOX oxidieren können, insbesondere Glyzerin, Epichlorhydrin und Dichlorhydrin.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß daher durch ein Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen in Sole durch zumindest ein Sauerstoff-hältiges Gas, vorzugsweise Sauerstoff, mittels katalytischer Hochdruckoxidation gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der pH-Wert der Sole durch zumindest eine Säure, vorzugsweise Salzsäure, auf einen pH-Wert von kleiner als 2 eingestellt wird, der Sole 40 bis 400 mg/l Eisen (II)-Chlorid zugegeben wird, die Sole auf einen Druck von 30 bis 60 bar gebracht wird, dieselbe über einen oder mehrere Wärmetauscher (W1, W2) auf 170 bis 260°C vorgewärmt wird und in einem Reaktor (R1) mit dem Sauerstoff-hältigen Gas, vorzugsweise Sauerstoff, in Gleichstrom von unten nach oben strömt, sich durch die Reaktion auf 240 bis 275°C erhitzt und die bei der Oxidation entstehenden Reaktionsprodukte, vorzugsweise Essigsäure, nach Kühlung im Wärmetauscher (W1), vorzugsweise durch die unbehandelte Sole bzw. Rohsole, Entspannung (V1) und Entgasung (B1) an einem Adsorbens (A11, A12) adsorbiert werden und dass danach, nach Anhebung des pH-Wertes bis auf 10 durch Zugabe eines Alkali, die Eisen(II)- und Eisen(III)-Salze abgetrennt werden.

Versuche im superkritischen Bereich mit Zusatz von starken Oxidationsmitteln haben gezeigt, dass es möglich ist, auch in Sole TOC abzubauen, ohne Chlorgas zu produzieren. Das Verfahren hat aber den Nachteil, dass die Salze im superkritischen Bereich unlöslich sind und den Reaktor verstopfen und außerdem kein Werkstoff für diese Bedingungen verfügbar ist.

Es wurde daher nach wirksamen Katalysatoren gesucht, die preiswert verfügbar sind und nach der Reaktion wieder abgeschieden werden können. Dabei hat sich Eisen(II) in Form von Chlorid als beste Lösung herausgestellt. Bis zum Ende der Reaktion wird der Katalysator selbst großteils zu Eisen(III) umgesetzt. Jedenfalls ist es möglich, durch den Zusatz von Eisen(II)-Chlorid die Reaktionsendtemperatur im Reaktor auf 240 bis 275 °C je nach Komponente herabzusetzen. Da die Reaktionswärme beim Abbau des TOC und AOX die Temperatur im Reaktor zwischen 10 und 100 °C erhöht (je nach Belastung der Sole) muss die Eingangstemperatur in den Reaktor nur 170 bis 250 °C betragen.

Für die Sole aus der Epichlorhydrin-Herstellung sind die optimalen Temperaturverhältnisse 200 °C am Reaktoreintritt und 260°C am Reaktoraustritt. Die Konzentration an Katalysator war optimal mit ca. 100 mg/l Eisen(II)-Chlorid. Höhere Konzentrationen bringen keinen signifikant höheren Umsatz.

Es ist nicht möglich, die Temperatur im Reaktor über 270 °C zu erhöhen, da auch die besten Titan-Legierungen bei Temperaturen darüber versagen.

Der Umsatz von AOX betrug in diesen Versuchen praktisch 100 %, während TOC nur zu 90 % abgebaut wird. Dies deshalb, da der Oxidationsvorgang über verschiedene Zwischenstufen und Wege meist über Essigsäure verläuft und Essigsäure wegen der

Stabilität des Moleküls unter den gegebenen Bedingungen nur teilweise oxidiert wird. Die Ausgangskomponenten, wie z.B. Glyzerin, Epichlorhydrin und Dichlorhydrin sind nach der Reaktion nur mehr in Spuren nachweisbar.

Keines der bekannten Verfahren zur Nassoxidation war in der Lage, die Essigsäure in der Sole zu oxidieren.

Durch Abtrennung der Essigsäure mittels Flüssig- Flüssig- Extraktion ist es möglich, weiter 90 % der Essigsäure abzutrennen. Die Abscheidung von 99 % TOC ist noch zu wenig, da die heutigen Membranen der Chlor-Alkali-Elektrolyse maximal 5-10 mg/l TOC vertragen.

Es wurden daher diverse handelsübliche Adsorbentien erprobt, die jedoch die Aufgabe nicht wirtschaftlich lösen konnten. Es war daher überraschend, dass eine synthetische "Aktivkohle", insbesondere eine solche auf Basis eines thermisch verkokten Ionen(aus)tauschers Lewatit AF5, Essigsäure mit bis zu 3 Gew.-% adsorbieren kann. Dies wegen ihrer synthetischen Herstellung, ihrer gleichmäßigen Porenstruktur und ihrer hohen inneren Oberfläche. Dabei muss die Adsorption im sauren Bereich erfolgen und die Regeneration erfolgt mit verdünnter Natronlauge nach üblichen Adsorptionsverfahren, wie 2-Bett-Wechselverfahren oder 3-Bett-Verfahren mit Adsorber, Polisher, Regeneration, die dem Fachmann geläufig sind.

Die Abscheidung des Eisens erfolgt erfindungsgemäß entweder durch Ionenaustauscher oder durch Filtration. In beiden Fällen muss der pH-Wert zur vollständigen Abscheidung von Eisen(II) bis auf 7,5 bis 8 erhöht werden.

Vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch, dass keine Fremdionen außer Eisen-Ionen in das System eingetragen werden, so dass die Soleaufbereitung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse stark vereinfacht werden kann.

Für Anwendungen, bei denen die Sole nur zu 90 % gereinigt werden muss – z.B. wenn die Sole nicht verwendet werden kann und z.B. ins Meerwasser abgelassen wird - kann die Adsorptionsstufe für die Essigsäure entfallen.

Im Rahmen der Erfindung bevorzugt ist es, wenn der Sole 80 bis 100 mg/l Eisen(II)-Chlorid zugesetzt werden.

Weiters kann vorgegangen werden, dass die Sole durch die Reaktion mit dem Sauerstoff auf 250 bis 270°C, vorzugsweise auf 260°C, erhitzt wird.

Wie schon oben erwähnt, ist es von Vorteil, wenn als Adsorbens eine synthetische Aktivkohle, insbesondere eine solche auf Basis thermisch verkokter Ionentauscherharze (Lewatit AF5), eingesetzt wird.

Weiters ist es günstig, wenn nach der Adsorption am Adsorbens der pH-Wert der Sole auf 3 bis 10, insbesondere 5 bis 10, und vorzugsweise auf 7,5, eingestellt wird.

Hinsichtlich der Sauerstoff-Zufuhr hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Sauerstoff-hältige Gas, vorzugsweise Sauerstoff, zu einem geringen Teil, vorzugsweise zu 20% der Gesamtmenge, der Roh-Sole vor deren Einbringung in den Wärmetauscher (W1) zugegeben wird.

Zur Regeneration des Adsorbens ist vorzugsweise vorgesehen, dass die Sole nach der Entgasung (B1) auf weniger als 40°C, insbesondere weniger als 30°C, gekühlt wird und das Adosrbens im Adsorber wechselweise mit verdünnter Natronlauge, insbesondere mit 1 bis 5 gew.-%iger NaOH, vorzugsweise mit 4 gew.-%iger, Natronlauge regeneriert wird.

Was die Abscheidung des Eisens betrifft, so ist es effizient, wenn dieselbe durch Ionenaustauscher, z.B. Lewatit TP207, erfolgt, die wechselweise regeneriert werden.

Weiters ist es von Vorteil, vorzusehen, dass der pH-Wert der Sole auf 1 bis 2,5, vorzugsweise auf 1,3 bis 1,5, angehoben wird, dass in einer ersten Ionentauscherstufe der Gehalt an Eisen(III) aus der Sole abgeschieden wird, dass danach der pH-Wert der Sole auf 3,0 bis 5,0, vorzugsweise auf 3,3 bis 4, angehoben wird und in einer zweiten Ionentauscherstufe das Eisen(II) aus der Sole abgeschieden wird.

Ergänzend kann die Eisen-Abscheidung nach der Anhebung des pH-Wertes, insbesondere nach Neutralisation, der Sole durch Filtration erfolgen.

Schließlich sei erwähnt, dass die Adsorptions-, insbesondere Aktivkohle-Stufe entfallen kann, wenn die Sole an einen Vorfluter abgegeben wird und die im Verlaufe der Hochdruck-Oxidation erzielte Umsetzung bereits ausreichend ist.

Anwendungsbeispiel:

1 m^3/h Sole aus einer Produktion von Epoxidharzen mit einem Salz-Gehalt von 21 Gew.-% ist mit einem TOC von 4000 mg/l belastet. Der TOC ergibt sich je zur Hälfte aus Glyzerin und Epichlorhydrin. Die Sole wird mit 100 mg/l Eisen(II)-Chlorid versetzt und auf pH < 2 eingestellt. Die Hochdruck-Pumpe P1 erhöht den Druck auf 50 bar und vor dem Gegenstromwärmetauscher W1 werden 5 Nm^3/h 98 %iger Sauerstoff mit 55 bar zugegeben. Im Wärmetauscher W1 wird die Temperatur der Sole von 40°C auf 210 °C erhöht und im Erhitzer W2 wird mit 40 bar Sattdampf die Temperatur der Sole auf 215 °C erhöht. Die erhitzte Sole gelangt nun in den Reaktor, wo am Eintritt weitere 15 Nm^3/h 98%iger Sauerstoff zugesetzt werden. Der Reaktor hat eine Höhe von 9 m und die Verweilzeit beträgt 2,8 Stunden. Durch die Reaktionswärme erhitzt sich die Sole auf 260 °C. Der TOC wird dabei zu 89 % umgesetzt und der AOX zu >99,9 %.

Die behandelte Sole aus dem Reaktor gibt ihre Wärme im Rekuperator W1 an die Roh-Sole ab und wird dabei auf <90 °C abgekühlt, die enthaltenen Gase, wie das gebildete CO_2 und der Sauerstoffüberschuss, werden im Entspannungsbehälter B1 abgeschieden,

während die Sole in den Adsorber A11 gelangt, der mit einer synthetischen Aktivkohle auf Basis eines thermisch verkokten Ionentausch(aus)tauschers (Lewatit AF5) gefüllt ist. Der TOC (Essigsäure) vor dem Adsorber A11 beträgt 440 mg/l und nach dem Adsorber 3 mg/l. Während der Adsorber A11 in Betrieb ist, wird der Adsorber A12 mit 4 gew.-%iger Natronlauge regeneriert. Nach 8 Stunden Betrieb werden die Adsorber umgeschaltet. A11 ist in Regeneration, A12 in Adsorption. Nach dem Adsorber wird der pH-Wert auf 7,5 mit 4 gew.-%iger Natronlauge erhöht und die Eisen-Ionen werden aus der Sole bis auf einen Gehalt von < 0,3 mg/l abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt an einem Ionentauscher (Lewatit TP207). Der Ionentauscher wird – wie der Adsorber – im 2-Bett-Wechselverfahren betrieben und die Regeneration erfolgt mit 2 %iger Salzsäure.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen in Sole durch zumindest ein Sauerstoff-hältiges Gas, vorzugsweise Sauerstoff, mittels katalytischer Hochdruckoxidation, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Sole durch zumindest eine Säure, vorzugsweise Salzsäure, auf einen pH-Wert von kleiner als 2 eingestellt wird, der Sole 40 bis 400 mg/l Eisen (II)-Chlorid zugegeben wird, die Sole auf einen Druck von 30 bis 60 bar gebracht wird, dieselbe über einen oder mehrere Wärmetauscher (W1, W2) auf 170 bis 260°C vorgewärmt wird und in einem Reaktor (R1) mit dem Sauerstoff-hältigen Gas, vorzugsweise Sauerstoff, in Gleichstrom von unten nach oben strömt, sich durch die Reaktion auf 240 bis 275°C erhitzt und die bei der Oxidation entstehenden Reaktionsprodukte, vorzugsweise Essigsäure, nach Kühlung im Wärmetauscher (W1), vorzugsweise durch die unbehandelte Sole bzw. Rohsole, Entspannung (V1) und Entgasung (B1) an einem Adsorbens (A11, A12) adsorbiert werden und dass danach, nach Anhebung des pH-Wertes bis auf 10 durch Zugabe eines Alkali, die Eisen(II)- und Eisen(III)-Salze abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sole 80 bis 100 mg/l Eisen(II)-Chlorid zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sole durch die Reaktion mit dem Sauerstoff auf 250 bis 270°C, vorzugsweise auf 260°C, erhitzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Adsorbens eine synthetische Aktivkohle, insbesondere eine solche auf Basis thermisch verkokter Ionentauscherharze (Lewatit AF5), eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Adsorption am Adsorbens der pH-Wert der Sole auf 3 bis 10, insbesondere 5 bis 10, und vorzugsweise auf 7,5, eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Sauerstoff-hältige Gas, vorzugsweise Sauerstoff, zu einem geringen Teil,

vorzugsweise zu 20% der Gesamtmenge, der Roh-Sole vor deren Einbringung in den Wärmetauscher (W1) zugegeben wird.

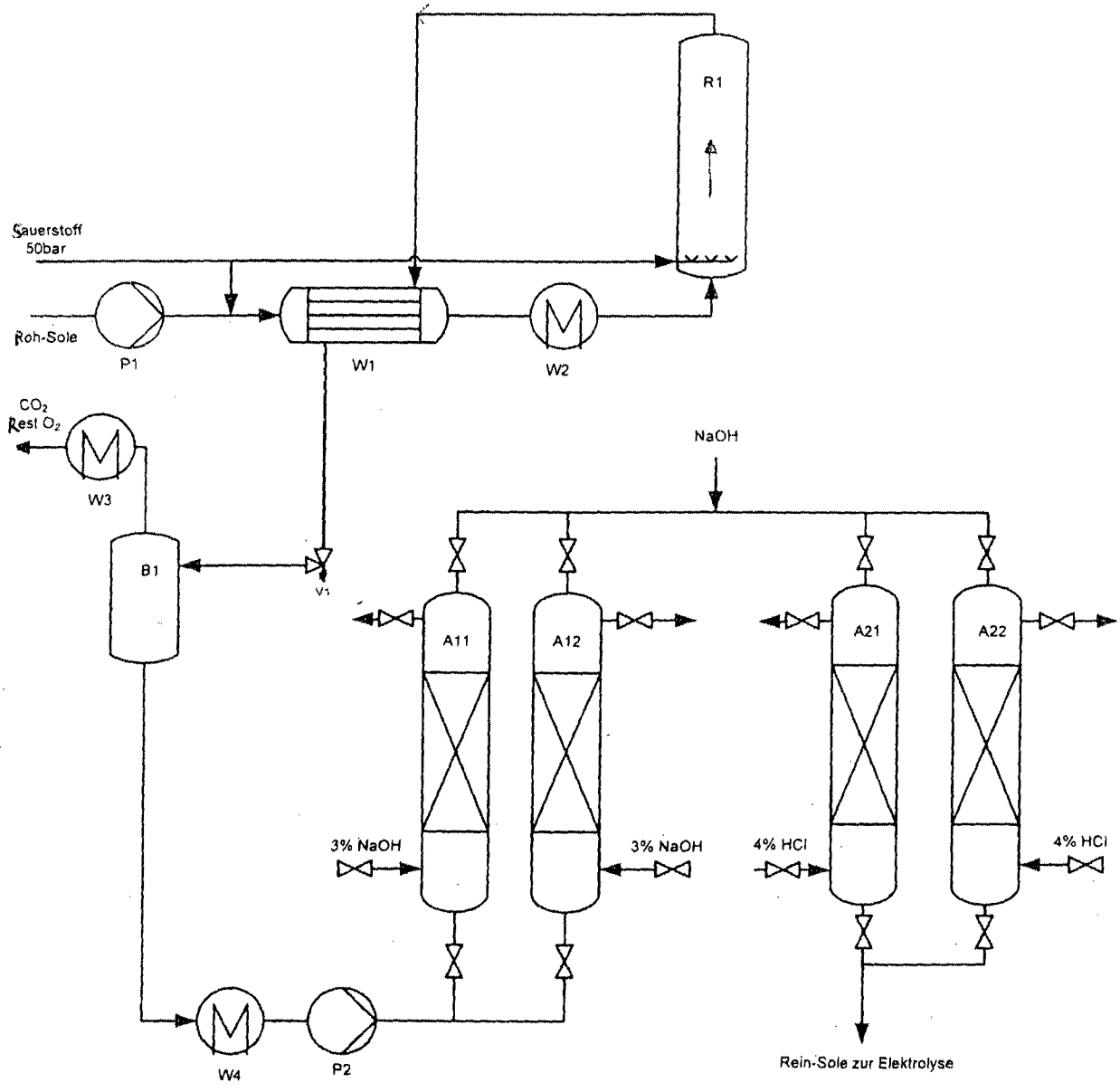
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Sole nach der Entgasung (B1) auf weniger als 40°C, insbesondere weniger als 30°C, gekühlt wird und das Adosrbens im Adsorber wechselweise mit verdünnter Natronlauge, insbesondere mit 1 bis 5 gew.-%iger, vorzugsweise mit 4 gew.-%iger Natronlauge regeneriert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisen(Eisen-II,-III)-Abscheidung durch Ionenaustauscher, z.B. Lewatit TP207, erfolgt, die wechselweise regeneriert werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Sole auf 1 bis 2,5, vorzugsweise auf 1,3 bis 1,5, angehoben wird, dass in einer ersten Ionentauscherstufe der Gehalt an Eisen(III) aus der Sole abgeschieden wird, dass danach der pH-Wert der Sole auf 3,0 bis 5,0, vorzugsweise auf 3,3 bis 4, angehoben wird und in einer zweiten Ionentauscherstufe das Eisen(II) aus der Sole abgeschieden wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisen-Abscheidung nach der Anhebung des pH-Wertes, insbesondere nach Neutralisation, der Sole durch Filtration erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorptions-, insbesondere Aktivkohle-Stufe entfällt, wenn die Sole an einen Vorfluter abgegeben wird und die im Verlaufe der Hochdruck-Oxidation erzielte Umsetzung bereits ausreichend ist.


R1
Sauerstoff
50bar
Roh-Sole
P1
W1
W2
CO_2
Rest O_2
W3
B1
V1
NaOH
A11
A12
A21
A22
3% NaOH
3% NaOH
4% HCl
4% HCl
W4
P2
Rein-Sole zur Elektrolyse

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2012/000163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C02F1/72
ADD. C02F103/36 C02F101/36 C02F101/34 C02F1/42 C02F1/28
C02F9/00 C02F1/66

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)
C02F B01J C01D

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, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 59 374 A1 (BAYER AG) 21 July 1977 (1977-07-21) page 3, last line - page 4, line 2; claims 1,3,4,6,8,10; figure page 4, paragraph 3 - page 5, paragraph 1 page 5, last paragraph page 6 -----	1-11
X	DE 26 57 377 A1 (BAYER AG) 29 June 1978 (1978-06-29) page 2, paragraph 2 -----	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
6 September 2012	17/09/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Beckmann, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2012/000163

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 197946 Thomson Scientific, London, GB; AN 1979-83397B XP002682958, & JP 54 129755 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) 8 October 1979 (1979-10-08) abstract -----	1-11
A	WO 2009/026208 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; HOOK BRUCE [US]; TIRTOWIDJOJO DAN [U) 26 February 2009 (2009-02-26) claims 1,2,10,12,13 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/AT2012/000163

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2559374 A1	21-07-1977	DE 2559374 A1	21-07-1977
		DE 2657377 A1	29-06-1978
DE 2657377 A1	29-06-1978	DE 2559374 A1	21-07-1977
		DE 2657377 A1	29-06-1978
JP 54129755 A	08-10-1979	NONE	
WO 2009026208 A2	26-02-2009	CN 101784480 A	21-07-2010
		EP 2183187 A2	12-05-2010
		JP 2010537799 A	09-12-2010
		KR 20100068246 A	22-06-2010
		TW 200918454 A	01-05-2009
		US 2010219372 A1	02-09-2010
		WO 2009026208 A2	26-02-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2012/000163

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C02F1/72
ADD. C02F103/36 C02F101/36 C02F101/34 C02F1/42 C02F1/28
C02F9/00 C02F1/66
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C02F B01J C01D

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, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 59 374 A1 (BAYER AG) 21. Juli 1977 (1977-07-21) Seite 3, letzte Zeile - Seite 4, Zeile 2; Ansprüche 1,3,4,6,8,10; Abbildung Seite 4, Absatz 3 - Seite 5, Absatz 1 Seite 5, letzter Absatz Seite 6 -----	1-11
X	DE 26 57 377 A1 (BAYER AG) 29. Juni 1978 (1978-06-29) Seite 2, Absatz 2 -----	1-11

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2012	17/09/2012

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2012/000163

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 197946 Thomson Scientific, London, GB; AN 1979-83397B XP002682958, & JP 54 129755 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) 8. Oktober 1979 (1979-10-08) Zusammenfassung -----	1-11
A	WO 2009/026208 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; HOOK BRUCE [US]; TIRTOWIDJOJO DAN [U) 26. Februar 2009 (2009-02-26) Ansprüche 1,2,10,12,13 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2012/000163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2559374 A1	21-07-1977	DE 2559374 A1	21-07-1977
		DE 2657377 A1	29-06-1978
DE 2657377 A1	29-06-1978	DE 2559374 A1	21-07-1977
		DE 2657377 A1	29-06-1978
JP 54129755 A	08-10-1979	KEINE	
WO 2009026208 A2	26-02-2009	CN 101784480 A	21-07-2010
		EP 2183187 A2	12-05-2010
		JP 2010537799 A	09-12-2010
		KR 20100068246 A	22-06-2010
		TW 200918454 A	01-05-2009
		US 2010219372 A1	02-09-2010
		WO 2009026208 A2	26-02-2009