

(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
4. Februar 2016 (04.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/016200 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 17/02 (2006.01) *C07C 19/045* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/067181
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2015 (27.07.2015)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2014 214 872.3 29. Juli 2014 (29.07.2014) DE
- (71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE). **VINNOLIT GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Industrieparkstr. 1, 84508 Burgkirchen (DE).
- (72) Erfinder: **BENJE, Michael**; Walter-Kollo-Str. 5, 65812 Bad Soden (DE).
- (74) Anwälte: **BROSCH, Oliver** et al.; Kutzenberger Wolff & Partner, Theodor-Heuss-Ring 23, 50668 Köln (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, 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, 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)

(54) Title: METHOD AND A DEVICE FOR SYNTHESIZING 1,2-DICHLOROETHANE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND EINE VORRICHTUNG ZUR SYNTHESE VON 1,2-DICHLORETHAN

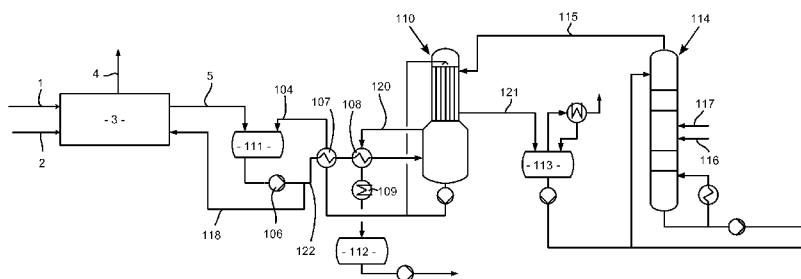


Fig. 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for synthesizing 1,2-dichloroethane from ethylene and chlorine via low temperature direct chlorination of ethylene in the presence of a catalyst under conditions in which the synthesized 1,2-dichloroethane is condensed out, however, the ethylene and the chlorine are gaseous, in a reactor (3), wherein the stoichiometric ratio of ethylene to chlorine is adjusted in the reactor (3) such that there is an excess of ethylene. The invention further relates to a device for synthesizing 1,2-dichloroethane from ethylene and chlorine via low temperature direct chlorination of ethylene in the presence of a catalyst under conditions in which the synthesized 1,2-dichloroethane is condensed out, however, the ethylene and the chlorine are gaseous, in a reactor (3), wherein the stoichiometric ratio of ethylene to chlorine is adjustable in the reactor (3) such that there is an excess of ethylene.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/016200 A1



ein Verfahren zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators unter Bedingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind, in einem Reaktor (3), wobei in dem Reaktor (3) das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart eingestellt wird, dass Ethylen im Überschuss vorliegt. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators unter Bedingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind, in einem Reaktor (3), wobei in dem Reaktor (3) das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart einstellbar ist, dass Ethylen im Überschuss vorliegt.

BESCHREIBUNG

Titel

Verfahren und eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan

5

Technisches Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators.

10

Stand der Technik

Derartige Verfahren zur Synthese von 1,2-Dichlorethan (auch als Ethylendichlorid oder kurz EDC bzw DCE bezeichnet) kommen üblicherweise bei der Herstellung von Vinylchlorid (auch VC oder VCM) zum Einsatz. Vinylchlorid ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC). Die Synthese von 1,2-Dichlorethan erfolgt in der Regel aus Ethylen und Chlor über die sogenannte Direktchlorierung von Ethylen. Das erhaltene 1,2-Dichlorethan kann dann pyrolytisch unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl) zu Vinylchlorid umgesetzt werden.

15

20

Bei kommerziell angewandten Verfahren zur Direktchlorierung von Ethylen wird das Reaktionsprodukt EDC üblicherweise auch als Reaktionsmedium verwendet. Dabei werden die Reaktionspartner Chlor und Ethylen gasförmig in flüssiges EDC eingebracht, wobei sie sich lösen und dann miteinander reagieren. Dabei wird das Reaktionsmedium im Naturumlauf oder im Zwangsumlauf geführt, wobei die Reaktanden dem umlaufenden EDC-Strom zugegeben werden. Bei Naturumlaufreaktoren geschieht die Zugabe der Reaktanden typischerweise im Steigrohr des Reaktors.

25

Als Katalysator wird in der Regel eine Lewissäure verwendet. Aus Kostengründen ist dies oftmals Eisen-III-Chlorid (FeCl_3). Aufwändigere Katalysatorsysteme weisen zusätzlich zur Lewissäure beispielsweise noch ein Alkalihalogenid, meist Natriumchlorid (NaCl), auf. Solche Katalysatorsysteme können unerwünschte Nebenreaktionen wie die Weiterchlorierung des EDC zum 1,1,2-Trichlorethan auch bei höheren Temperaturen unterdrücken und bieten daher im Vergleich zur Verwendung von Eisen-III-Chlorid einen wirtschaftlichen Vorteil. Ein solches Katalysatorsystem ist beispielsweise in der DE 43 18 609 beschrieben.

30

35

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren unterscheiden sich bezüglich der Reaktionstemperatur und der Reaktionsführung. Bei der sogenannten Niedertemperatur-Direktchlorierung (auch LTDC oder Low Temperature Direct Chlorination) wird der Reaktor unterhalb des Siedepunkts des Reaktionsmediums EDC, welcher (bei Normaldruck) bei 84°C
5 liegt, betrieben. Das Produkt wird dabei flüssig aus dem Reaktor abgezogen. Solche Verfahren werden bei Chlorüberschuss betrieben, wobei sich der Katalysator Eisenchlorid durch Reaktion von Chlor mit Eisen aus der Reaktorwandung oder aus dafür vorgesehenen Einbauten wie Füllkörpern etc. bilden kann. Da in dem flüssigen Reaktionsprodukt noch gelöstes Chlor sowie Katalysator enthalten ist, muss dieses zunächst mittels eines oder mehrerer
10 Waschschriffe mit Wasser und/oder Natronlauge behandelt werden. Hierbei entsteht ein Abwasserstrom, der wiederum behandelt werden muss. Weiterhin ist auch bei der destillativen Aufarbeitung des Produkts ein zusätzlicher Destillationsschritt zur Entfernung von gelöstem Wasser nötig.

15 Bei der Hochtemperatur-Direktchlorierung (auch HTDC oder High Temperature Direct Chlorination) wird oberhalb des Siedepunkts des Reaktionsmediums gearbeitet. Dadurch kann das Reaktionsprodukt dampfförmig aus dem Reaktor abgezogen werden, wobei der Katalysator im Reaktor verbleibt. Dies erlaubt einerseits die Verwendung fortschrittlicher Katalysatorsysteme, andererseits kann die Katalysatorkonzentration auch auf einen optimalen Wert eingestellt werden.
20

Bei den vorstehend beschriebenen Direktchlorierungsanlagen nach dem Niedertemperatur-Direktchlorierungsverfahren ist es erforderlich, überschüssiges Chlor bzw. chlorhaltige Nebenprodukte aus dem 1,2-Dichlorethan zu entfernen. Zudem kommt es aufgrund des überschüssigen Chlors zu einer verstärkten Korrosion im Reaktor, wodurch die Lebensdauer des
25 Reaktors verringert wird.

Offenbarung der Erfindung

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen anzugeben, wobei der Aufwand zur Reinigung des synthetisierten 1,2-Dichlorethans verringert und die Lebensdauer des Reaktors erhöht ist.

35 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators unter Bedingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert,

das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind, in einem Reaktor, wobei in dem Reaktor das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart eingestellt wird, dass Ethylen im Überschuss vorliegt.

- 5 Die Aufgabe wird ferner gelöst durch eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators unter Bedingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind, in einem Reaktor, wobei in dem Reaktor das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart einstellbar ist,
10 dass Ethylen im Überschuss vorliegt.

Bei dem Verfahren und der Vorrichtung wird die Reaktion in dem Reaktor bei Ethylenüberschuss betrieben, so dass das in den Reaktor eingeleitete Chlor im Wesentlichen zur Synthese von 1,2-Dichlorethan verbraucht wird. Die Bildung von höherchlorierten Nebenprodukten zusätzlich zu dem 1,2-Dichlorethan wird verringert. Es ist daher nicht erforderlich, Chlor aus dem synthetisierten 1,2-Dichlorethan zu entfernen und auch der Aufwand zur Reinigung des 1,2-Dichlorethans von höher chlorierten Nebenprodukten verringert sich. Zudem führt der gegenüber dem Stand der Technik reduzierte Chlorgehalt zu einer verringerten Korrosion in dem Reaktor, so dass sich die Lebensdauer des Reaktors wesentlich erhöht.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl zur Errichtung neuer Vorrichtungen zur Niedertemperatur-Direktchlorierung als auch zur Umrüstung bestehender Niedertemperatur-Direktchlorierungs-Vorrichtungen Verwendung finden.

- 25 Die Bedingungen in dem Reaktor werden derart gewählt, dass das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind. Bevorzugt wird die Temperatur in dem Reaktor unterhalb des Siedepunkts von 1,2-Dichlorethan, insbesondere unterhalb von 84°C, eingestellt.

- 30 Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens sieht vor, dass das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor mindestens 1,01 : 1 beträgt. Bevorzugt beträgt das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor mindestens 1,05 : 1, besonders bevorzugt mindestens 1,10 : 1.

- 35 Vorteilhaft ist es, wenn das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor in dem Reaktor überwacht wird und die Zuführung von Ethylen und Chlor zu dem Reaktor derart geregelt

wird, dass Ethylen im Überschuss vorliegt. Die Überwachung kann kontinuierlich oder zu diskreten Zeitpunkten erfolgen. Bevorzugt weist der Reaktor eine Detektionsvorrichtung zur Detektion des stöchiometrischen Verhältnisses auf. Die Regelung des Reaktors kann über eine mit der Detektionsvorrichtung verbundene Steuereinrichtung erfolgen, über welche der Zufluss von Ethylen und/oder Chlor in den Reaktor eingestellt wird.

Als vorteilhaft hat sich eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens herausgestellt, bei der dem Reaktor ein flüssiger 1,2-Dichlorethan-Strom entnommen wird, der in einer Verdampfungsvorrichtung teilweise verdampft wird. Das dem Reaktor entnommene 1,2-Dichlorethan wird durch die Verdampfungsvorrichtung teilweise in gasförmiges 1,2-Dichlorethan überführt, welches einen hohen Reinheitsgrad aufweist. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass der aus dem Reaktor abgezogene 1,2-Dichlorethan-Strom von dem Katalysator gereinigt werden kann. Bevorzugt wird eine einstufige Verdampfungsvorrichtung eingesetzt, so dass der Aufwand gegenüber einem mehrstufigen Verdampfungsverfahren verringert ist.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn in der Verdampfungsvorrichtung weniger als 50% des dem Reaktor entnommenen 1,2-Dichlorethan-Stroms verdampft wird. Bevorzugt entspricht der in der Verdampfungsvorrichtung verdampfte Anteil des dem Reaktor entnommenen 1,2-Dichlorethan-Stroms der in dem Reaktor produzierten Menge an 1,2-Dichlorethan.

Eine bevorzugte Ausgestaltung sieht vor, dass die Verdampfungsvorrichtung als Fallstromverdampfer ausgebildet ist. Der 1,2-Dichlorethan-Strom wird dem Fallstromverdampfer bevorzugt von oben zugeführt. Das 1,2-Dichlorethan kann in dem Fallstromverdampfer nach unten strömen und durch Erhitzung in dem Fallstromverdampfer teilweise verdampfen. Im unteren Bereich kann sich der nicht verdampfte Anteil des dem Reaktor entnommenen 1,2-Dichlorethan-Stroms ansammeln.

Bevorzugt wird der nicht verdampfte Anteil des dem Reaktor entnommenen 1,2-Dichlorethan-Stroms in den Reaktor zurückgeführt, so dass der in dem nicht verdampften 1,2-Dichlorethan-Strom enthaltene Katalysator in dem Reaktor wiederverwendet werden kann.

Es hat sich ferner als vorteilhaft herausgestellt, wenn die Verdampfungsvorrichtung mittels der Kondensationswärme des Brüdens einer Destillationskolonne und/oder mittels der Reaktionswärme einer Anlage zur Hochtemperatur-Direktchlorierung von Ethylen beheizt wird.

Dies bringt den Vorteil mit sich, dass die für die Verdampfung erforderliche Wärme aus Wärmerückgewinnungsmaßnahmen bereitgestellt wird, so dass eine Zuführung zusätzlicher

Energie nicht erforderlich ist. Die Destillationskolonne ist vorzugsweise eine Destillationskolonne zur Abtrennung höher siedender Komponenten aus 1,2-Dichlorethan. Die Destillationskolonne wird bevorzugt bei einer Kopftemperatur im Bereich von 120 °C bis 150 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 127 °C bis 135 °C, betrieben. Die Beheizung mittels der Kondensationswärme des Brüdens der Destillationskolonne findet bevorzugt Anwendung, wenn die Ertüchtigung einer bestehenden LTDC-Anlage nicht mit einer Kapazitätserhöhung einhergeht. Zur Beheizung der Verdampfungsvorrichtung mittels der Reaktionswärme einer Anlage zur Hochtemperatur-Direktchlorierung von Ethylen kann ein dampfförmiger 1,2-Dichlorethan-Strom kondensieren und/oder ein flüssiger 1,2-Dichlorethan-Strom abgekühlt werden.

Vorteilhaft ist es ferner, wenn der dem Reaktor entnommene 1,2-Dichlorethan-Strom mittels eines der Verdampfungsvorrichtung entnommenen, bevorzugt warmen, 1,2-Dichlorethan-Stroms und/oder mittels eines, insbesondere flüssigen, bevorzugt warmen, 1,2-Dichlorethan-Stroms aus einer Anlage zur Hochtemperatur-Direktchlorierung von Ethylen vorgewärmt wird, bevor er der Verdampfungsvorrichtung zugeführt wird. Hierdurch kann der der Verdampfungsvorrichtung entnommenen 1,2-Dichlorethan-Strom abgekühlt werden und die dabei freiwerdende Energie zurückgewonnen werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn der Wärmeaustausch zwischen den der Verdampfungsvorrichtung und dem Reaktor entnommenen Strömen im Kreuzstrom erfolgt. Zur Abkühlung des der Verdampfungsvorrichtung entnommenen 1,2-Dichlorethanstroms kann alternativ eine Vorrichtung zur Entspannungsverdampfung verwendet werden.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung sieht vor, dass der aus der Verdampfungsvorrichtung austretende, dampfförmige 1,2-Dichlorethan-Strom in eine Destillationskolonne eingespeist wird. Bevorzugt werden mittels der Destillationskolonne solche Verbindungen abgetrennt, die einen höheren Siedepunkt als 1,2-Dichlorethan aufweisen. Diese Ausgestaltung findet bevorzugt Anwendung, wenn gleichzeitig zur Ertüchtigung einer bestehenden LTDC-Anlage die Produktionskapazität durch Zubau einer neuen HTDC-Anlage erhöht werden soll.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator weist bevorzugt Eisen-III-chlorid (FeCl_3) und/oder Natriumchlorid (NaCl) auf.

Vorteilhaft ist es, wenn dem Reaktor ein ethylenhaltiges Abgas eines Hochtemperatur-Direktchlorierungsreaktors zugeführt wird, so dass dieses Abgas zur Niedertemperatur-Direktchlorierung verwendet werden kann, wobei der enthaltene Ethylenanteil zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan genutzt wird. Das ethylenhaltige Abgas wird bevorzugt in einem Gasstrahl-Gasverdichter verdichtet, welcher insbesondere mit einem gasförmigen Ethylenstrom betrieben

wird.

Die vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen vorteilhaften Merkmale können allein oder in Kombination auch bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung Anwendung finden.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Zeichnungen, sowie aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen anhand der Zeichnungen. Die Zeichnungen illustrieren dabei lediglich beispielhafte Ausführungsformen der Erfindung, welche den Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Kurze Beschreibung der Figuren

Die **Figur 1** zeigt eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen gemäß dem Stand der Technik in einer schematischen Darstellung.

Die **Figur 2** zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor in einer schematischen Darstellung.

Die **Figur 3** zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor in einer schematischen Darstellung.

Ausführungsformen der Erfindung

In den verschiedenen Figuren sind gleiche Teile stets mit den gleichen Bezugszeichen versehen und werden daher in der Regel auch jeweils nur einmal benannt bzw. erwähnt.

In der **Fig. 1** ist eine Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen (LTDC-Anlage) dargestellt, wie sie im Stand der Technik bekannt ist.

Ethylen 1 und Chlor 2 werden bei Chlorüberschuss in einen LTDC-Reaktor 3 eingespeist, wo sie in EDC gelöst werden und unter Bildung von EDC miteinander reagieren. Das Reaktorabgas 4 kann am Kopf des Reaktors abgezogen werden. Die Reaktion läuft bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunkts von EDC ab. Das produzierte, katalysatorhaltige EDC 5 wird

flüssig aus dem Reaktor abgezogen und einer Wäsche mit Wasser 7 und Natronlauge 8 unterzogen, wobei der Katalysator in die wässrige Phase übergeht und noch vorhandenes Chlor durch Reaktion mit Natronlauge in Natriumhypochlorit überführt wird, das sich ebenfalls in der wässrigen Phase löst. Der Abwasserstrom 10 muss einer weiteren Behandlung
5 zugeführt werden.

Das nunmehr feuchte EDC 11 wird einer Entwässerungskolonne 12 zugeführt, in der im Verbund einer Anlage zu Herstellung von VCM auch noch feuchtes EDC 18 aus einer Oxichlorierungsanlage aufgearbeitet werden kann und an deren Kopf Wasser und Leichtsieder 16
10 abgetrennt werden.

Das getrocknete EDC 9 wird in eine Hochsiederkolonne 13 eingespeist, an deren Kopf das gereinigte Produkt-EDC 17 abgezogen wird. Am Sumpf der Hochsiederkolonne wird eine aufkonzentrierte Lösung von Hochsiedern in EDC 20 abgezogen und in eine Vakuumkolonne 15 eingespeist. In dieser Kolonne werden am Sumpf Hochsieder 22 abgetrennt und das am Kopf anfallende EDC 21 wird zurück zur Hochsiederkolonne 13 gegeben. Ist ein kompletter Anlagenkomplex zur Herstellung von VCM realisiert, so wird in der Hochsiederkolonne noch ein Rückstrom 19 von EDC aus einer Anlage zur thermischen Spaltung von EDC aufgearbeitet.
20

Die Darstellung der dreistufigen destillativen Aufarbeitung des EDC mittels der Kolonnen 12, 13 und 15 ist beispielhaft – diese Art der Aufarbeitung ist dem Fachmann bekannt und nicht Bestandteil der Erfindung. Zur Verdeutlichung der Einordnung in einen Anlagenkomplex zur Herstellung von Vinylchlorid wird auf EDC-Ströme aus einer Oxichlorierungsanlage 18 und aus einer Anlage zur thermischen Spaltung von EDC 19 Bezug genommen. Auch diese Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt.
25

In der **Fig. 2** ist ein erstes Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan gemäß der Erfindung dargestellt. Bei diesem Ausführungsbeispiel erfolgt die Beheizung in der Verdampfungsvorrichtung mit dem Brüden einer Destillationskolonne.
30

Fig. 2 zeigt eine LTDC-Anlage, deren Reaktionsprodukt in einem einstufigen Verdampfungsschritt verdampft wird, wobei die für die Verdampfung erforderliche Wärme als latente Wärme des Brüdenstroms einer Hochsiederkolonne zugeführt wird, Hierbei wird kein zusätzlicher Heizdampf verbraucht. Ethylen 1 und Chlor 2 werden in einen LTDC-Reaktor 3 eingespeist, wo sie unter Bildung von EDC reagieren. Der Reaktor-Abgasstrom 4 kann am Kopf des Reaktors abgezogen werden. Dem LTDC-Reaktor wird ein flüssiger, katalysatorhaltiger
35

EDC-Strom 5 entnommen und in eine Vorlage 111 geleitet. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der EDC-Strom 5 größer als die im Reaktor produzierte EDC-Menge. Mittels einer Pumpe 106 wird der EDC Strom durch einen oder mehrere Wärmeübertrager 107, 108 geleitet, die zur Vorwärmung dienen und mit dem Sumpfstrom 104 des Verdampfungsapparats 110 und/oder mit dem dampfförmigen Produkt-EDC 120 aus dem Verdampfungsapparat 110 vorgewärmt, Nach der Vorwärmung tritt der EDC-Strom in den Verdampfungsapparat 110 ein, wo eine der im LTDC-Reaktor 3 produzierten EDC-Menge entsprechende Menge EDC verdampft wird. Der verdampfte EDC-Strom 120 wird im Vorwärmer 108 und in einem weiteren Wärmeübertrager 109 abgekühlt, in der Produktvorlage 112 gesammelt und zur Anlagengrenze oder zu einem nachgeschalteten Anlagenteil im Verbund der VCM-Herstellung gepumpt. Der nicht verdampfte, katalysatorhaltige EDC-Anteil 104 aus dem Verdampfungsapparat 110 wird zurück in die Vorlage 111 gepumpt, wobei er vorher durch Wärmeaustausch im Vorwärmer 107 abgekühlt wird. Von der Vorlage 111 wird ein dem nicht verdampften EDC-Anteil entsprechender EDC-Strom zurück in den LTDC-Reaktor gepumpt.

Der Verdampfungsapparat 110 dient als Kopfkondensator der als Hochsiederkolonne 114 ausgebildeten Destillationskolonne, in der auch weitere Ströme aus dem Anlagenverbund der VCM-Herstellung wie Rück-EDC aus der thermischen EDC-Spaltung 116 oder in einer Entwässerungskolonne getrocknetes EDC aus einer Oxichlorierung 117 aufgearbeitet werden können. Das kondensierte EDC 121 wird im Rücklaufbehälter 113 der der Hochsiederkolonne 114 gesammelt und als Rücklauf zur Kolonne 114 bzw. als Produkt zur Anlagengrenze gepumpt.

Das in dem ersten Ausführungsbeispiel beschriebene Verfahren eignet sich besonders zur Ertüchtigung bestehender LTDC-Anlagen, wenn nicht gleichzeitig zur Ertüchtigung eine Kapazitätserhöhung erfolgen soll.

In der **Fig. 3** ist ein zweites Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan gemäß der Erfindung dargestellt. Bei diesem Ausführungsbeispiel erfolgt die Beheizung des Verdampfungsschrittes mit aus einer HTDC-Anlage ausgekoppelter Reaktionswärme.

Die in Fig.3 beispielhaft dargestellte HTDC-Anlage wurde bereits in der EP 1 161 406 beschrieben. Zur Beheizung des erfindungsgemäßen Verdampfungsschrittes sind jedoch auch andere HTDC-Verfahren geeignet.

Ethylen 1 und Chlor 2 werden in einen LTDC-Reaktor 3 eingespeist, wo sie unter Bildung von EDC reagieren. Der Reaktor-Abgasstrom 4 kann am Kopf des Reaktors 3 abgezogen werden. Dem LTDC-Reaktor 3 wird ein flüssiger, katalysatorhaltiger EDC-Strom 5 entnommen und in eine Vorlage 111 geleitet. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der EDC-Strom 5 größer als die im LTDC-Reaktor 3 produzierte EDC-Menge. Der Vorlage 111 wird mittels einer Pumpe 106 ein EDC-Strom 122 entnommen, der in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung größer ist als die im LTDC-Reaktor 3 produzierte EDC-Menge. Der EDC-Strom 122 wird durch einen oder mehrere Wärmeübertrager 107, 108 geleitet, die zur Vorwärmung des Stromes dienen und mit dem EDC-Strom 104 vom Sumpf des Verdampfungsapparats 110 und/oder mit einem flüssigen, heißen EDC-Strom 220 aus der HTDC-Anlage beheizt werden. Nach der Vorwärmung tritt der EDC-Strom 122 in den Verdampfungsapparat 110 ein, wo eine der im LTDC-Reaktor 3 produzierten EDC-Menge entsprechende Menge EDC verdampft wird. Der verdampfte LTDC-Produktstrom 215 kann beispielsweise dampfförmig in eine Destillationskolonne eingespeist oder in einer weiteren bevorzugten (nicht dargestellten) Ausführungsform der Erfindung unter Kondensation zur Vorwärmung des flüssigen EDC aus dem LTDC-Reaktor 3 genutzt werden.

Der nicht verdampfte Anteil des EDC aus dem Verdampfungsapparat 110 wird durch Wärmeaustausch mit dem Strom 122 aus der Vorlage 111 abgekühlt und zurück in die Vorlage 111 gefördert. Das im Verdampfungsapparat 110 teilweise kondensierte EDC wird in der HTDC-Produktvorlage 212 gesammelt und als Produkt 213 zur Anlagengrenze bzw. als Rückstrom 223 zurück zum HTDC-Reaktor 214 gepumpt. Stromabwärts der Produktvorlage 212 befindet sich eine Abgas-Kondensationsstrecke 221, die auch einen Tiefkühler (nicht dargestellt) enthalten kann. Das Abgas des HTDC-Reaktors 214, das neben anderen nichtkondensierbaren Bestandteilen auch Ethylen enthält, wird in einem Gasstrahl-Gasverdichter 216 mittels des Ethylen-Einsatzstroms 1 zum LTDC-Reaktor 3 verdichtet und in den LTDC-Reaktor 3 eingespeist.

Das in dem zweiten Ausführungsbeispiel beschriebene Verfahren eignet sich besonders zur Ertüchtigung bestehender LTDC-Anlagen, wenn gleichzeitig zur Ertüchtigung der LTDC-Anlage durch Installation einer zusätzlichen HTDC-Anlage eine Kapazitätserhöhung erfolgen soll.

Bei den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen und Verfahren zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Niedertemperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators in einem Reaktor 3 unter Bedingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind,

wird in dem Reaktor 3 das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart eingestellt, dass Ethylen im Überschuss vorliegt. Hierdurch wird der Aufwand zu Reinigung des synthetisierten 1,2-Dichlorethans verringert und die Lebensdauer des Reaktors 3 wesentlich erhöht.

Bezugszeichenliste

	1	Ethylen
	2	Chlor
5	3	LTDC-Reaktor
	4	LTDC Reaktorabgas
	5	Produkt-EDC aus Reaktor
	6	EDC-Wäsche
	7	Waschwasser
10	8	Natronlauge
	9	EDC, trocken
	10	Abwasserstrom
	11	Produkt-EDC, wasserhaltig
	12	Entwässerungskolonne
15	13	Hochsiederkolonne
	14	EDC-Produktstrom, gereinigt
	15	Vakuumkolonne
	16	Wasser und Leichtsieder
	17	Produkt-EDC, gereinigt
20	18	EDC, feucht, aus Oxichlorierung
	19	Rück-EDC aus EDC-Spaltung
	20	EDC + Hochsieder
	21	Rück-EDC von Vakuumkolonne
	22	Hochsieder
25	23	Kolonnenabgas
	104	EDC-Rückstrom zur Kreislaufvorlage
	106	Kreislaufpumpe
	107	Vorwärmer
30	108	Vorwärmer
	109	Produktkondensator
	110	Fallstromverdampfer
	111	Kreislaufvorlage
	112	Produktvorlage
35	113	Rücklaufbehälter
	114	Hochsiederkolonne
	115	Brüdenstrom

	116	Rück-EDC aus EDC-Spaltung
	117	Getrocknetes EDC aus Oxichlorierung
	118	EDC-Rückstrom zum LTDC-Reaktor
	119	LTDC-Reaktorabgas
5	120	EDC aus Verdampfer
	121	Kondensiertes EDC aus Verdampfer
	122	EDC zum Verdampfer
	212	HTDC-Produktvorlage
10	213	HTDC-Produkt
	214	HTDC-Reaktor
	215	LTDC-Produktstrom
	216	Gasstrahl-Gasverdichter
	217	HTDC-Reaktorabgas
15	220	EDC-Umlaufstrom, HTDC
	221	HTDC-Nachkondensator
	223	EDC zum HTDC-Reaktor

PATENTANSPRÜCHE

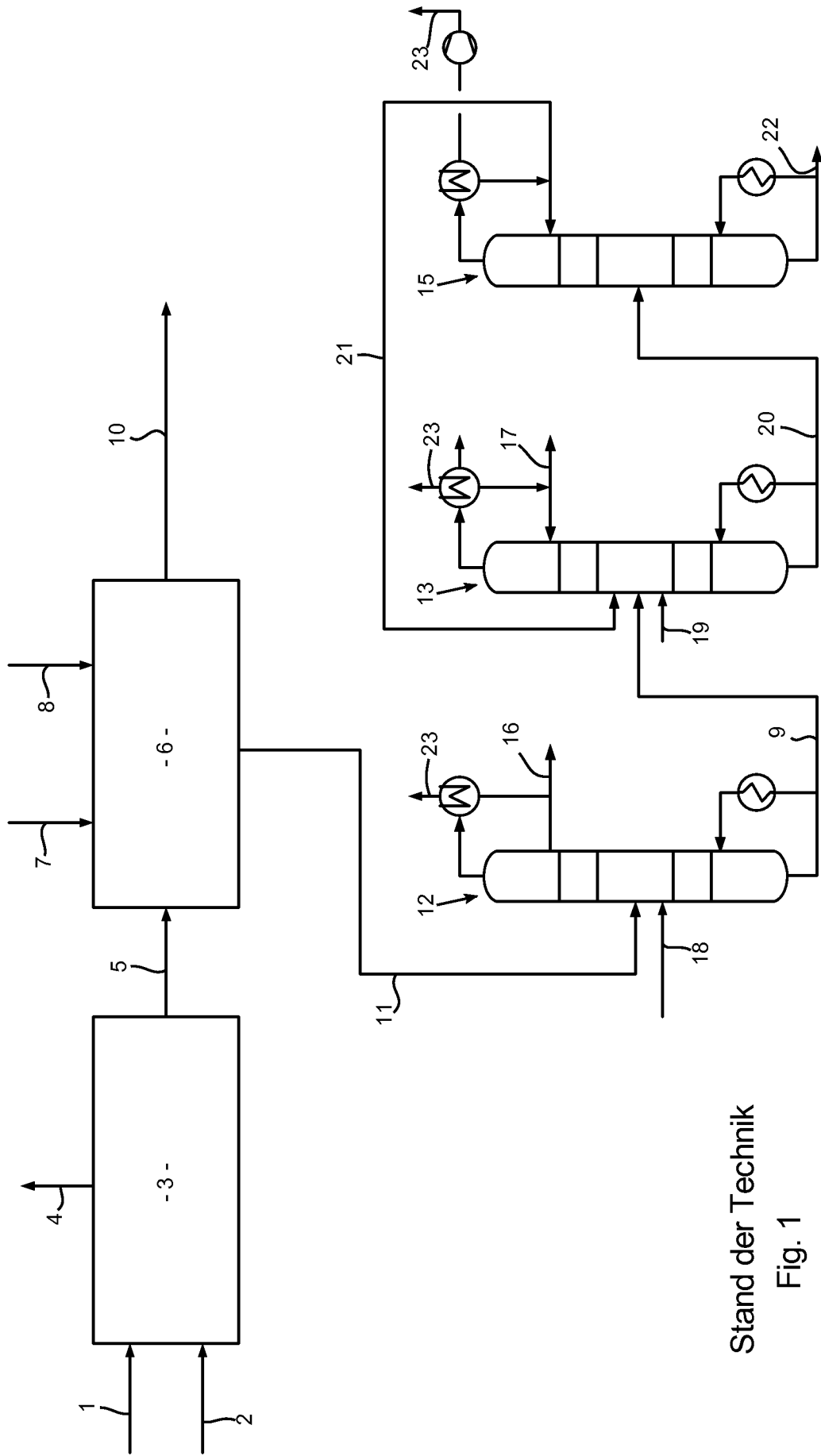
1. Verfahren zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Nieder-
temperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators unter Be-
dingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethy-
len und das Chlor hingegen gasförmig sind, in einem Reaktor (3), wobei in dem Re-
aktor (3) das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart eingestellt wird,
dass Ethylen im Überschuss vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das stöchiometrische
Verhältnis von Ethylen zu Chlor mindestens 1,01 : 1 beträgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor in dem Reaktor (3) über-
wacht wird und die Zuführung von Ethylen und Chlor zu dem Reaktor (3) derart gere-
gelt wird, dass Ethylen im Überschuss vorliegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass dem Reaktor ein flüssiger 1,2-Dichlorethan-Strom (5) entnommen wird, der in
einer, insbesondere einstufigen, Verdampfungsvorrichtung (110) teilweise verdampft
wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verdampfungsvor-
richtung (110) weniger als 50% des dem Reaktor (3) entnommenen 1,2-Dichlorethan-
Stroms (5) verdampft wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der in
der Verdampfungsvorrichtung (110) verdampfte Anteil des dem Reaktor (3) entnom-
menen 1,2-Dichlorethan-Stroms (5) der in dem Reaktor (3) produzierten Menge an
1,2-Dichlorethan entspricht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ver-
dampfungsvorrichtung (110) als Fallstromverdampfer ausgebildet ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der
nicht verdampfte Anteil des dem Reaktor entnommenen 1,2-Dichlorethan-Stroms (5)

in den Reaktor (3) zurückgeführt wird.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungsvorrichtung (110) mittels der Reaktionswärme einer Anlage zur Hochtemperatur-Direktchlorierung (214) von Ethylen beheizt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der aus der Verdampfungsvorrichtung (110) austretende, dampfförmige 1,2-Dichlorethan-Strom (121) in eine Destillationskolonne (114) eingespeist wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungsvorrichtung (110) mittels der Kondensationswärme des Brüdens einer Destillationskolonne (114) beheizt wird.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass mittels der Destillationskolonne (114) solche Verbindungen abgetrennt werden, die einen höheren Siedepunkt als 1,2-Dichlorethan aufweisen.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationskolonne (114) bei einer Kopftemperatur im Bereich von 120°C bis 150°C, bevorzugt bei einer Kopftemperatur im Bereich von 127°C bis 135°C, betrieben wird.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Reaktor (3) entnommene 1,2-Dichlorethan-Strom (5) mittels einer der Verdampfungsvorrichtung (110) entnommenen 1,2-Dichlorethan-Stroms (104, 120) und/oder mittels eines, insbesondere flüssigen, 1,2-Dichlorethan-Stroms (220) aus einer Anlage zur Hochtemperatur-Direktchlorierung von Ethylen vorgewärmt wird, bevor er der Verdampfungsvorrichtung (110) zugeführt wird.
- 30 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator FeCl_3 und/oder NaCl aufweist.
- 35 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein ethylenhaltiges Abgas (217) eines Hochtemperatur-Direktchlorierungsreaktors (214) dem Reaktor (3) zugeführt wird.

5

17. Vorrichtung zur Synthese von 1,2-Dichlorethan aus Ethylen und Chlor durch Nieder-temperatur-Direktchlorierung von Ethylen in Gegenwart eines Katalysators unter Bedingungen, bei denen das synthetisierte 1,2-Dichlorethan auskondensiert, das Ethylen und das Chlor hingegen gasförmig sind, in einem Reaktor (3), wobei in dem Reaktor (3) das stöchiometrische Verhältnis von Ethylen zu Chlor derart einstellbar ist, dass Ethylen im Überschuss vorliegt.



Stand der Technik
Fig. 1

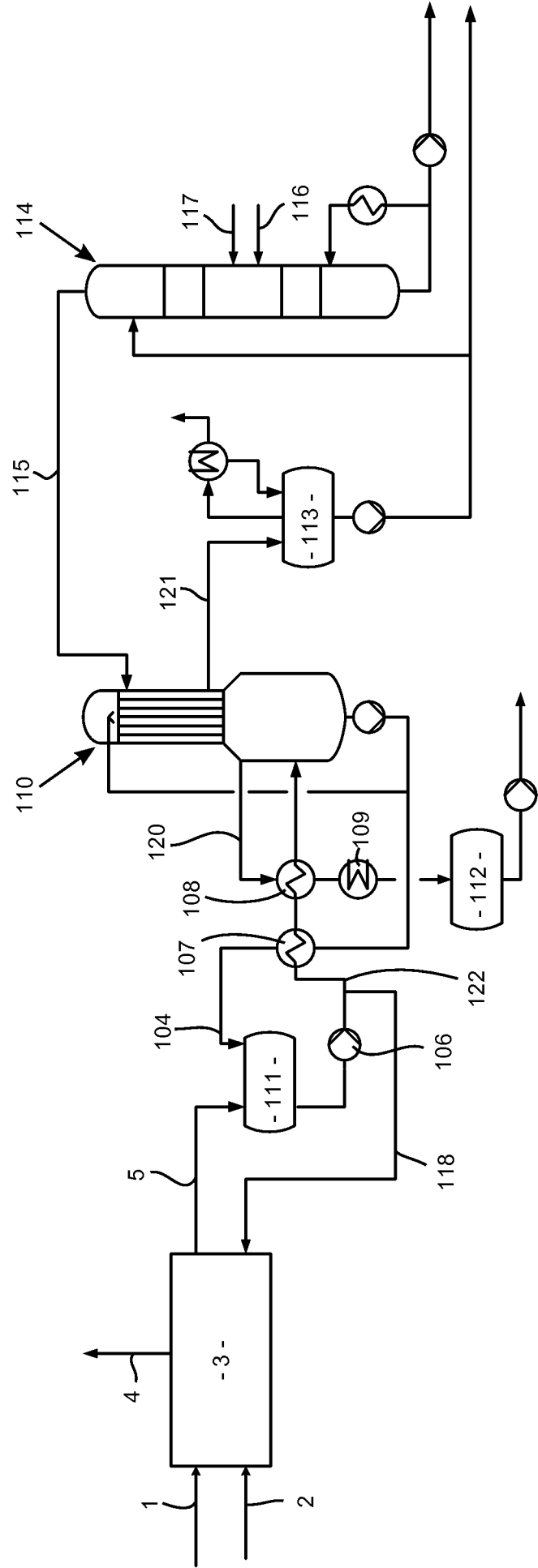


Fig. 2

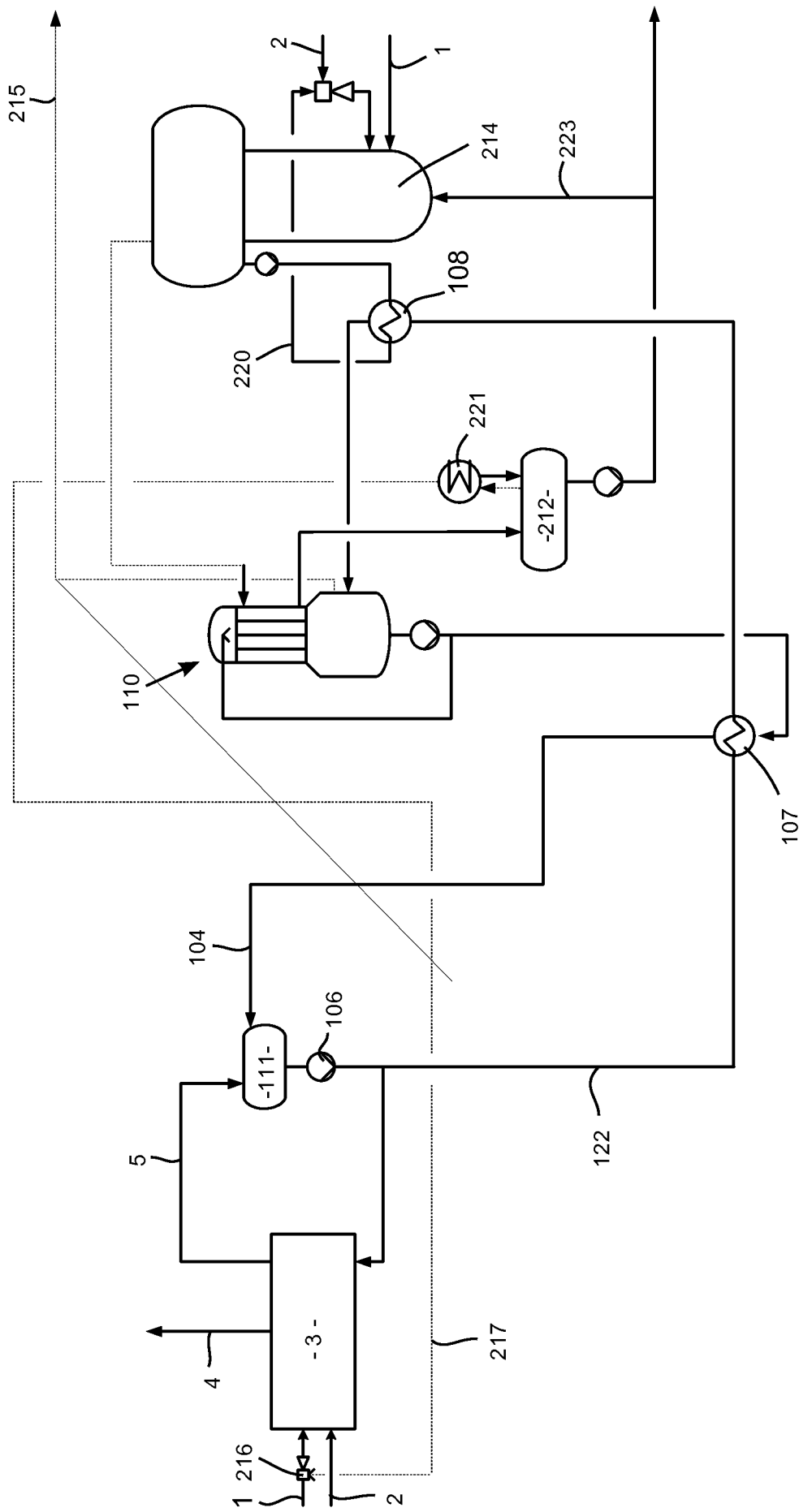


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C17/02 C07C19/045
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, WPI Data, CHEM ABS 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 2 099 231 A (RUYS JAN D ET AL) 16 November 1937 (1937-11-16) page 2, right-hand column, line 23 - line 27; claim 1 page 3, left-hand column, line 40 - line 65	1-17
X	----- DATABASE WPI Week 199642 Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-423657 XP002744610, & RU 2 051 891 C1 (SAYANSKKHIMPROM STOCK C0) 10 January 1996 (1996-01-10) abstract ----- -/-	1-17



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

17 September 2015

Date of mailing of the international search report

12/10/2015

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

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067181

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 200707 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-064867 XP002744611, & JP 2006 335665 A (TOKUYAMA CORP) 14 December 2006 (2006-12-14) abstract -----	1-17
X	DATABASE WPI Week 201313 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-H71005 XP002744612, & KR 2012 0067400 A (LG CHEM LTD) 26 June 2012 (2012-06-26) abstract -----	1-17
X	EP 2 196 446 A1 (PETKIM PETROKIMYA HOLDING ANON [TR]) 16 June 2010 (2010-06-16) claim 1 -----	17
A	DE 529 524 C (ALBERT MAIER) 14 July 1931 (1931-07-14) the whole document -----	1-17
A	DE 43 18 609 A1 (HOECHST AG [DE]) 28 July 1994 (1994-07-28) cited in the application claim 1 -----	1-17
A	US 2 245 776 A (GROLL HERBERT P A ET AL) 17 June 1941 (1941-06-17) claim 1; example 1 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/067181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2099231	A	16-11-1937	NONE
RU 2051891	C1	10-01-1996	NONE
JP 2006335665	A	14-12-2006	NONE
KR 20120067400	A	26-06-2012	NONE
EP 2196446	A1	16-06-2010	EP 2196446 A1 16-06-2010 TR 200809473 A1 21-07-2010
DE 529524	C	14-07-1931	NONE
DE 4318609	A1	28-07-1994	DE 4318609 A1 28-07-1994 RU 2127244 C1 10-03-1999 TW 318820 B 01-11-1997 US 6204419 B1 20-03-2001 ZA 9400535 A 09-09-1994
US 2245776	A	17-06-1941	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C17/02 C07C19/045
 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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 099 231 A (RUYS JAN D ET AL) 16. November 1937 (1937-11-16) Seite 2, rechte Spalte, Zeile 23 - Zeile 27; Anspruch 1 Seite 3, linke Spalte, Zeile 40 - Zeile 65 -----	1-17
X	DATABASE WPI Week 199642 Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-423657 XP002744610, & RU 2 051 891 C1 (SAYANSKKHIMPROM STOCK C0) 10. Januar 1996 (1996-01-10) Zusammenfassung ----- -/-	1-17



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

17. September 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2015

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

Voyiazoglou, D

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 200707 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-064867 XP002744611, & JP 2006 335665 A (TOKUYAMA CORP) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) Zusammenfassung -----	1-17
X	DATABASE WPI Week 201313 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-H71005 XP002744612, & KR 2012 0067400 A (LG CHEM LTD) 26. Juni 2012 (2012-06-26) Zusammenfassung -----	1-17
X	EP 2 196 446 A1 (PETKIM PETROKIMYA HOLDING ANON [TR]) 16. Juni 2010 (2010-06-16) Anspruch 1 -----	17
A	DE 529 524 C (ALBERT MAIER) 14. Juli 1931 (1931-07-14) das ganze Dokument -----	1-17
A	DE 43 18 609 A1 (HOECHST AG [DE]) 28. Juli 1994 (1994-07-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-17
A	US 2 245 776 A (GROLL HERBERT P A ET AL) 17. Juni 1941 (1941-06-17) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/067181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2099231	A	16-11-1937	KEINE
RU 2051891	C1	10-01-1996	KEINE
JP 2006335665	A	14-12-2006	KEINE
KR 20120067400	A	26-06-2012	KEINE
EP 2196446	A1	16-06-2010	EP 2196446 A1 16-06-2010 TR 200809473 A1 21-07-2010
DE 529524	C	14-07-1931	KEINE
DE 4318609	A1	28-07-1994	DE 4318609 A1 28-07-1994 RU 2127244 C1 10-03-1999 TW 318820 B 01-11-1997 US 6204419 B1 20-03-2001 ZA 9400535 A 09-09-1994
US 2245776	A	17-06-1941	KEINE