

(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
16. Januar 2014 (16.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/009331 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 5/29 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/064426

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2013 (09.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12175848.6 11. Juli 2012 (11.07.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(71) Anmelder (nur für CY): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH];
Klybeckstraße 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder: SPUHL, Katharina; Avenue Moliere 118, B-
1190 Forest (BE). SCHMITT, Markus; Römerstraße 21,
69115 Heidelberg (DE). BÜRKLE, Jochen; Bellenstr. 78,
68163 Mannheim (DE). JONI, Joni; Wiesenstraße 3a,
65843 Sulzbach (DE). TSCHIRSCHWITZ, Steffen;
Rheintalbahnstr. 21, 68199 Mannheim (DE). PFEIFFER,
Daniel; Achtzehnmorgenpfad 16, 67435 Neustadt (DE).
BITTERLICH, Stefan; Von-Goethe-Str. 26b, 67246
Dirmstein (DE). SCHULZ, Lukas; R3 15a, 68161
Mannheim (DE). HÜBNER, Michael; Ernst-Ludwig-
Straße 32, 68623 Lampertheim (DE).

(74) Anwalt: ELLWANGER, Arndt; Ellwanger & Baier,
Patentanwälte Partnerschaftsgesellschaft, Friedrichsplatz 9,
68165 Mannheim (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, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: HYDROCARBON ISOMERISATION WITH HYDROGEN HALOGENIDE RESITUATION

(54) Bezeichnung : ISOMERISIERUNGSVERFAHREN VON KOHLENWASSERSTOFFEN UNTER RÜCKLEITUNG VON
WASSERSTOFFHALOGENIDEN

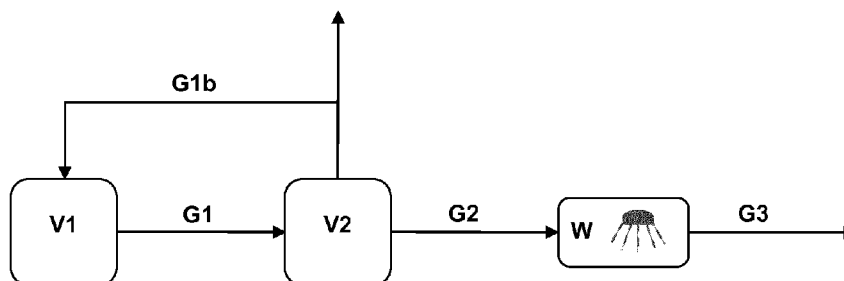


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the isomerisation of at least one hydrocarbon in the presence of an acidic ionic liquid and at least one hydrogen halogenide (HX) in a device (V1). The hydrogen halogenide (HX) is separated as a gaseous form from the isomerisation product in a device (V2) and is reintroduced at least partially into the device (V1).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit und mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) in einer Vorrichtung (V1), wobei in einer Vorrichtung (V2) das Wasserstoffhalogenid (HX) gasförmig vom Isomerisierungsprodukt abgetrennt und zumindest teilweise in die Vorrichtung (V1) rückgeleitet wird.

WO 2014/009331 A1

1

Isomerisierungsverfahren von Kohlenwasserstoffen unter Rückleitung von Wasserstoffhalogeniden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit und mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) in einer Vorrichtung (V1), wobei in einer Vorrichtung (V2) das Wasserstoffhalogenid (HX) gasförmig vom Isomerisierungsprodukt abgetrennt und zumindest teilweise in die Vorrichtung (V1) rückgeleitet wird.

Ionische Flüssigkeiten eignen sich unter anderem als Katalysatoren für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen. Eine entsprechende Verwendung einer ionischen Flüssigkeit ist beispielsweise in WO 2011/069929 offenbart, wo eine spezielle Auswahl von ionischen Flüssigkeiten in Gegenwart eines Olefins zur Isomerisierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt wird, insbesondere zur Isomerisierung von Methylcyclopentan (MCP) zu Cyclohexan. Ein sinngemäßes Verfahren ist in WO 2011/069957 beschrieben, allerdings erfolgt dort die Isomerisierung nicht in Gegenwart eines Olefins, sondern mit einer Kupfer (II)-Verbindung.

Zusätzlich zur ionischen Flüssigkeit können bei Isomerisierungsprozessen auch Wasserstoffhalogenide als Cokatalysatoren eingesetzt werden. Häufig werden die Wasserstoffhalogenide gasförmig eingesetzt. Um den cokatalytischen Effekt der Wasserstoffhalogenide besser nutzen zu können, wird in aller Regel ein Partialdruck von 1-10 bar an Wasserstoffhalogenid, insbesondere an Chlorwasserstoff, über dem Reaktionsgemisch eingestellt, indem die Isomerisierung durchgeführt wird. Allerdings wird dabei das eingesetzte Wasserstoffhalogenid zu einem gewissen Teil in den Kohlenwasserstoffen gelöst und folglich aus der Isomerisierungsreaktion ausgetragen. Dieser Anteil an Wasserstoffhalogenid, der in den Kohlenwasserstoffen gelöst ist, muss im Anschluss an die Isomerisierung wieder von den Kohlenwasserstoffen entfernt werden, was in der Praxis häufig mit Problemen verbunden ist.

US-A 2011/0155632 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Produkten mit einem niedrigen Halogenwasserstoff-Gehalt, wobei in zumindest zwei Trennschritten durch Strippen oder Destillation aus einem Gemisch, das aus einem Reaktor stammt und eine ionische Flüssigkeit als Katalysator enthält, der Gehalt an Halogenwasserstoffen reduziert wird. In einer Ausführungsform des in US-A 2011/0155632 beschriebenen Verfahrens wird in einen Alkylierungsreaktor aus einem nachgeschalteten Phasenscheider die als Katalysator eingesetzte ionische Flüssigkeit rückgeleitet, aus einer zum Phasenscheider stromabwärts befindlichen ersten Destillationskolonne wird

2

Chlorwasserstoff und aus einer stromabwärts zur ersten Destillationskolonne befindlichen zweiten Destillationskolonne wird ein Isobutan enthaltender Strom in den Alkylierungsreaktor rückgeleitet. In US-A 2011/0155632 es jedoch nirgendwo offenbart, dass ein Wasserstoffhalogenid, insbesondere Chlorwasserstoff, in eine Isomerisierung
5 rückgeleitet werden kann. Zudem ist in den darin beschriebenen Ausführungsvarianten die Verwendung von zwei Trennschritten, insbesondere von zwei Destillationsschritten, zwingend erforderlich um im Reaktionsprodukt einen niedrigen Gehalt an Halogenwasserstoff zu erhalten. Eine sinngemäße Offenbarung wie in US-A 2011/0155632 ist in US-A 2011/0155640 enthalten, allerdings betrifft das dort
10 beschriebene Verfahren eine Kohlenwasserstoffkonversion.

US-A 3,271,467 offenbart ein Verfahren sowie eine zugehörige Vorrichtung zur Aufrechterhaltung der Wasserstoffhalogenidkonzentration in einer Kohlenwasserstoffkonversion, wobei als Katalysator ein Metallhalogenid und das
15 Wasserstoffhalogenid als Promotor eingesetzt werden. Geeignete Metallhalogenide sind beispielsweise Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Bortrifluorid oder Halogenide von Zink, Zinn, Antimon oder Zirkonium, solche Verbindungen sind jedoch keine ionischen Flüssigkeiten. Die Kohlenwasserstoffkonversion kann beispielsweise eine Isomerisierung von Methylcyclopentan (MCP) zu Cyclohexan sein. Aus dem
20 kohlenwasserstoffhaltigen Auslass der Kohlenwasserstoffkonversion wird in einer (ersten) Stripp-Vorrichtung ein an gasförmigem Wasserstoffhalogenid reicher Strom abgetrennt und aus der Anordnung ausgeleitet. Ein zweiter Strom, der an Wasserstoffhalogenid angereichert ist, wird aus der Stripp-Vorrichtung in eine Absorptionsvorrichtung geleitet, um dort an einem festen Absorber das in diesem
25 Strom enthaltene Wasserstoffhalogenid selektiv zu abzutrennen. Das so abgetrennte Wasserstoffhalogenid wird vom festen Absorber wieder entfernt und in das System rückgeleitet.

WO 2010/075038 offenbart ein Verfahren zur Verringerung des Gehalts an
30 organischen Halogeniden in einem Reaktionsprodukt, die in Folge eines Kohlenwasserstoff-Konversionsprozesses in Gegenwart eines Halogen-enthaltenen Katalysators auf Basis einer sauren ionischen Flüssigkeit gebildet werden. Bei dem Kohlenwasserstoff-Konversionsprozess handelt es sich insbesondere um eine Alkylierung, gegebenenfalls kann dieser Prozess aber auch als Isomerisierung
35 durchgeführt werden. Die organischen Halogenide werden aus dem Reaktionsprodukt durch Waschen mit einer wässrigen alkalischen Lösung entfernt. Die Verwendung von Wasserstoffhalogenid als Cokatalysator von ionischen Flüssigkeiten bei Isomerisierungsprozessen sowie die damit verbundene Entfernung von Wasserstoffhalogenid aus dem Isomerisierungsprodukt ist in WO 2010/075038 jedoch
40 nicht offenbart.

3

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit.

5 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff umfassend die folgenden Schritte:

- 10 a) Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit mit der Zusammensetzung $K1Al_nX_{(3n+1)}$, wobei K1 ein einwertiges Kation, X gleich Halogen und $1 < n < 2,5$ ist, und mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) in einer Vorrichtung (V1),
- 15 b) Ausleiten eines Gemisches (G1) aus der Vorrichtung (V1), wobei das Gemisch (G1) mindestens einen Kohlenwasserstoff und mindestens ein Wasserstoffhalogenid (HX) enthält,
- c) Einspeisung des Gemisches (G1) in eine Vorrichtung (V2), wobei ein Gemisch (G1b), enthaltend mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 70 % des in G1 enthaltenen Wasserstoffhalogenids (HX), gasförmig aus (V2) abgezogen wird,
- 20 d) Teilweise oder vollständige Rückleitung des in Schritt c) abgezogenen Gemisches (G1b) in die Vorrichtung (V1).

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann in vorteilhafter Weise
25 Wasserstoffhalogenid, das im Anschluss an eine Isomerisierung im Isomerisierungsprodukt (Kohlenwasserstoffe) enthalten/gelöst ist, aus dem Isomerisierungsprodukt wieder entfernt werden. Aufgrund der zumindest teilweise durchgeführten Rückleitung des Wasserstoffhalogenids kann dieses im Verfahren wieder verwendet werden.

30 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sein, dass gemäß Schritt c) nur ein einzige Vorrichtung (Trennstufe) erforderlich ist, um Wasserstoffhalogenid effektiv vom Isomerisierungsprodukt abtrennen zu können, während im Verfahren gemäß US-A 2011/0155632 oder US-A 2011/0155640 prinzipiell
35 zwei solcher Trennstufen, insbesondere Destillationen, erforderlich sind. Um eventuell vorhandene Restmengen an Wasserstoffhalogenid im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens effektiv abtrennen zu können, ist es im vorliegenden Verfahren ausreichend, einen einstufigen oder gegebenenfalls mehrstufigen Waschschrift mit einem wässrigen Medium, beispielsweise in Form einer Mixer-Settler-
40 Apparatur, durchzuführen. Ein solcher Schritt ist aber apparativ weniger aufwändig und somit kostengünstiger als die zwingende Durchführung einer zweiten Destillation.

Sofern im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Vorrichtung (V2) eine Flash-Vorrichtung verwendet wird, ist dies mit weiteren Vorteilen verbunden. Die Verwendung einer Flash-Vorrichtung in Schritt c) ist zunächst kostengünstiger und
5 apparativ einfacher, insbesondere gegenüber der Verwendung einer Rektifizierkolonne (aufgrund der Korrosivität des Wasserstoffhalogenids, die sich bei den in einer Kolonne gegebenen komplexen Geometrien besonders nachteilig auswirkt). Der Trennungseffekt in der Flash-Vorrichtung wird in vorteilhafter Weise nur durch eine Druckabsenkung gegenüber dem in der Isomerisierung im Schritt a) gewählten Druck
10 erzielt. Es ist somit kein separater Energieeintrag notwendig, die Korrosivität des Wasserstoffhalogenids kommt zudem weniger zum Tragen.

Die vorstehend beschriebenen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen noch besser zum Tragen, sofern vor dem erfindungsgemäßen Schritt c) der Schritt g)
15 durchgeführt wird, also eine Phasentrenneinheit, insbesondere ein Phasenscheider, der Vorrichtung (V2), insbesondere einer Flash-Vorrichtung, vorgeschaltet ist.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit
20 und mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) unter gasförmiger Abtrennung des Wasserstoffhalogenids vom Isomerisierungsprodukt und zumindest teilweiser Rückleitung (Rückführung) näher definiert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt in Schritt a) die Isomerisierung von
25 mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit mit der Zusammensetzung $K1Al_nX_{(3n+1)}$, wobei K1 ein einwertiges Kation, X gleich Halogen und $1 < n < 2,5$ ist, und mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) in einer Vorrichtung (V1). Die saure ionische Flüssigkeit wird dabei als Isomerisierungskatalysator und das Wasserstoffhalogenid als Cokatalysator
30 eingesetzt.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren sauren ionischen Flüssigkeiten mit der Zusammensetzung $K1Al_nX_{(3n+1)}$, wobei K1 ein einwertiges Kation, X gleich Halogen und $1 < n < 2,5$ ist, sind dem Fachmann bekannt. Solche ionischen
35 Flüssigkeiten sind (neben weiteren ionischen Flüssigkeiten) beispielsweise in WO 2011/069929 offenbart. Beispielsweise können Gemische aus zwei oder mehr sauren ionischen Flüssigkeiten eingesetzt werden, vorzugsweise wird eine saure ionische Flüssigkeit eingesetzt.

40 K1 ist vorzugsweise ein unsubstituiertes oder zumindest teilweise alkyliertes Ammoniumion oder ein heterocyclisches (einwertiges) Kation, insbesondere ein

5

Pyridiniumion, ein Imidazoliumion, ein Pyridaziniumion, ein Pyrazoliumion, ein Imidazoliniumion, ein Thiazoliumion, ein Triazoliumion, ein Pyrrolidiniumion, ein Imidazolidiniumion oder ein Phosphoniumion. X ist vorzugsweise Chlor oder Brom.

- 5 Mehr bevorzugt enthält die saure ionische Flüssigkeit als Kation ein zumindest teilweise alkyliertes Ammoniumion oder ein heterocyclisches Kation und/oder als Anion ein Chloroalumination mit der Zusammensetzung $Al_nCl_{(3n+1)}$ mit $1 < n < 2,5$. Vorzugsweise enthält das zumindest teilweise alkylierte Ammoniumion einen, zwei oder drei Alkylreste mit (jeweils) 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Sofern zwei oder drei
- 10 Alkylsubstituenten mit den entsprechenden Ammoniumionen vorhanden sind, kann die jeweilige Kettenlänge unabhängig voneinander gewählt werden, vorzugsweise weisen alle Alkylsubstituenten die gleiche Kettenlänge auf. Besonders bevorzugt sind trialkylierte Ammoniumionen mit einer Kettenlänge von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Das heterocyclische Kation ist vorzugsweise ein Imidazoliumion oder ein Pyridiniumion.
- 15 Besonders bevorzugt enthält die saure ionische Flüssigkeit als Kation ein zumindest teilweise alkyliertes Ammoniumion und als Anion ein Chloroalumination mit der Zusammensetzung $Al_nCl_{(3n+1)}$ mit $1 < n < 2,5$. Beispiele für solche besonders bevorzugten sauren ionischen Flüssigkeiten sind Trimethylammoniumchloroaluminat
- 20 und Triethylammoniumchloroaluminat.

- Als Wasserstoffhalogenid (HX) können prinzipiell alle denkbaren Wasserstoffhalogenide eingesetzt werden, beispielsweise Fluorwasserstoff (HF), Chlorwasserstoff (HCl), Bromwasserstoff (HBr) oder Iodwasserstoff (HI).
- 25 Gegebenenfalls können die Wasserstoffhalogenide auch als Gemisch eingesetzt werden, vorzugsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nur ein Wasserstoffhalogenid eingesetzt. Vorzugsweise wird das Wasserstoffhalogenid verwendet, dessen Halogenidteil auch in der vorstehend beschriebenen sauren ionischen Flüssigkeit (zumindest teilweise) im entsprechenden Anion enthalten ist.
- 30 Vorzugsweise ist das Wasserstoffhalogenid (HX) Chlorwasserstoff (HCl) oder Bromwasserstoff (HBr). Besonders bevorzugt ist das Wasserstoffhalogenid (HX) Chlorwasserstoff (HCl).

- Prinzipiell können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beliebige
- 35 Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der eingesetzten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart der vorstehend beschriebenen sauren ionischen Flüssigkeiten isomerisiert werden kann. Der Fachmann weiß aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, welche Kohlenwasserstoffe durch saure ionische Flüssigkeiten isomerisierbar sind.
- 40 Beispielsweise können Gemische aus zwei oder mehr Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, es kann aber auch nur ein Kohlenwasserstoff eingesetzt werden. So ist es im

6

Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass in einem Gemisch enthaltend zwei oder mehr Kohlenwasserstoffe nur einer dieser Kohlenwasserstoffe isomerisiert wird. Gegebenenfalls können in solchen Gemischen auch Verbindungen enthalten sein, die selber keine Kohlenwasserstoffe, jedoch mit diesen mischbar sind.

5

Vorzugsweise wird in Schritt a) als Kohlenwasserstoff Methylcyclopentan (MCP) oder ein Gemisch aus Methylcyclopentan (MCP) mit mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus Cyclohexan, n-Hexan, iso-Hexanen n-Heptan, iso-Heptanen, Methylcyclohexan oder Dimethylcyclopentanen isomerisiert.

10

Mehr bevorzugt wird ein Gemisch aus Methylcyclopentan (MCP) mit mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus Cyclohexan, n-Hexan, iso-Hexanen n-Heptan, iso-Heptanen, Methylcyclohexan oder Dimethylcyclopentanen, wobei der Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen im Gemisch größer 50 Gew.-% beträgt
15 (bezogen auf die Summe aller Kohlenwasserstoffe), isomerisiert. Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Methylcyclopentan (MCP) zu Cyclohexan isomerisiert. Das im erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt a) erhaltene Isomerisierungsprodukt wird nachfolgend unter Schritt b) nochmals näher charakterisiert.

20

Als Vorrichtung (V1) zur Durchführung der Isomerisierung können prinzipiell alle dem Fachmann für einen solchen Zweck bekannten Vorrichtungen verwendet werden. Vorzugsweise ist die Vorrichtung (V1) ein Rührkessel oder eine Rührkesselkaskade. Rührkesselkaskade bedeutet, dass zwei oder mehr, beispielsweise drei oder vier,
25 Rührkessel hintereinander (in Reihe) geschaltet sind.

Die Durchführung einer Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit als Katalysator sowie einem Wasserstoffhalogenid als Cokatalysator ist den Fachmann bekannt. Vorzugsweise bilden die Kohlenwasserstoffe
30 und die ionische Flüssigkeit bei der Isomerisierung jeweils eine separate Phase aus, wobei Teilmengen der ionischen Flüssigkeit in der Kohlenwasserstoffphase und Teilmengen der Kohlenwasserstoffe in der ionischen Flüssigkeitsphase enthalten sein können. Das Wasserstoffhalogenid, insbesondere Chlorwasserstoff, wird vorzugsweise gasförmig in die Vorrichtung (V1) zur Durchführung der Isomerisierung eingeleitet. Das
35 Wasserstoffhalogenid kann, zumindest in Teilmengen, in den beiden vorgenannten Flüssigkeitsphasen enthalten sein, vorzugsweise bildet das Wasserstoffhalogenid eine separate, gasförmige Phase aus.

Die Isomerisierung wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 100 °C,
40 besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 30 °C und 60 °C durchgeführt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass der Druck bei der Isomerisierung zwischen 1 und 20 bar abs. (absolut), bevorzugt zwischen 2 und 10 bar abs., beträgt.

Vorzugsweise wird die Isomerisierung in der Vorrichtung (V1) so durchgeführt, dass in
5 einem Rührkessel oder einer Rührkesselkaskade zwei flüssige Phasen und eine Gasphase vorliegen. Die erste flüssige Phase enthält zu mindestens 90 Gew.% die saure ionische Flüssigkeit und die zweite flüssige Phase enthält zu mindestens 90 Gew.% die Kohlenwasserstoffe. Die Gasphase enthält zu mindestens 90 Gew.% mindestens ein Wasserstoffhalogenid, vorzugsweise Chlorwasserstoff. Gegebenenfalls
10 kann auch noch eine feste Phase vorhanden sein, die Komponenten in fester Form enthält, aus denen die ionische Flüssigkeit gebildet wird, wie beispielsweise AlCl_3 . Dabei werden Druck und Zusammensetzung der Gasphase so eingestellt, dass der Partialdruck des gasförmigen Wasserstoffhalogenid, insbesondere von HCl-Gas, in der Gasphase zwischen 1 und 20 bar abs., bevorzugt zwischen 2 und 10 bar abs. beträgt.

15 In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Ausleiten eines Gemisches (G1) aus der Vorrichtung (V1), wobei das Gemisch (G1) mindestens einen Kohlenwasserstoff und mindestens ein Wasserstoffhalogenid (HX) enthält. In anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, dass im Gemisch (G1) das im erfindungsgemäßen
20 Schritt a) erhaltene Isomerisierungsprodukt (Kohlenwasserstoffe) vollständig oder zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, enthalten ist. Das Gemisch (G1) unterscheidet sich also hinsichtlich der (chemischen) Zusammensetzung und/oder Menge der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe von der entsprechenden Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung, die vor der Isomerisierung vorliegt. Da bei
25 solchen Isomerisierungsprozessen die durchzuführende Isomerisierung häufig nicht zu 100 % (also vollständig) abläuft, ist im Isomerisierungsprodukt in aller Regel auch der zu isomerisierende Kohlenwasserstoff (in geringerer Menge als vor der Isomerisierung) noch enthalten. Soll beispielsweise MCP zu Cyclohexan isomerisiert werden, so ist im Isomerisierungsprodukt häufig ein Gemisch aus Cyclohexan und (in geringerer Menge
30 als vor der Isomerisierung) MCP enthalten.

Neben den Kohlenwasserstoffen enthält das Gemisch (G1) mindestens ein Wasserstoffhalogenid (HX) sowie gegebenenfalls noch weitere Komponenten. Beim Wasserstoffhalogenid (HX), das im Gemisch (G1) enthalten ist, handelt es sich in aller
35 Regel um das gleiche Wasserstoffhalogenid, das im vorstehend beschriebenen Isomerisierungsschritt a) eingesetzt wird. Als weitere Komponente ist im Gemisch (G1) vorzugsweise die im vorstehend beschriebenen Isomerisierungsschritt a) eingesetzte ionische Flüssigkeit enthalten. Das Gemisch (G1) enthält zusätzlich zwischen 10 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 95 Gew.-% saure ionische Flüssigkeit (die
40 Mengenangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht an Kohlenwasserstoffen und Wasserstoffhalogenid im Gemisch (G1)).

Vorzugsweise enthält das Gemisch (G1) als Kohlenwasserstoff – also als Isomerisierungsprodukt von Schritt a) – Cyclohexan oder ein Cyclohexan enthaltendes Gemisch. Mehr bevorzugt enthält das Gemisch (G1) als Kohlenwasserstoff ein
5 Gemisch aus Cyclohexan mit mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus Methylcyclopentan (MCP), n-Hexan, iso-Hexanen, n-Heptan, iso-Heptanen, Methylcyclohexan oder Dimethylcyclopentanen.

Besonders bevorzugt enthält das Gemisch (G1) als Kohlenwasserstoff ein Gemisch
10 aus Cyclohexan, MCP und mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoff. Vorzugsweise ist der weitere Kohlenwasserstoff ausgewählt aus n-Hexan, iso-Hexanen, n-Heptan, iso-Heptanen, Methylcyclohexan oder Dimethylcyclopentanen. Insbesondere ist der Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen im Gemisch (G1) (also nach der Isomerisierung) kleiner als 10 Gew.-% (bezogen auf die Summe aller
15 im Gemisch (G1) enthaltenen Kohlenwasserstoffe).

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Gemisch (G1) i) als Kohlenwasserstoff ein Gemisch aus Cyclohexan mit mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus Methylcyclopentan (MCP),
20 n-Hexan, iso-Hexanen, n-Heptan, iso-Heptanen, Methylcyclohexan oder Dimethylcyclopentanen, ii) Chlorwasserstoff (HCl) und iii) eine saure ionische Flüssigkeit, die als Kation ein zumindest teilweise alkyliertes Ammoniumion und als Anion ein Chloroaluminium mit der Zusammensetzung $Al_nCl_{(3n+1)}$ mit $1 < n < 2,5$ aufweist.

25 In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Einspeisung des Gemisches (G1) in eine Vorrichtung (V2), wobei ein Gemisch (G1b), enthaltend mindestens 50 % des in G1 enthaltenen Wasserstoffhalogenids (HX), gasförmig aus (V2) abgezogen wird. Bevorzugt sind im Gemisch (G1b) mindestens 70 %, mehr
30 bevorzugt mindestens 95 %, besonders bevorzugt mindestens 99 %, Wasserstoffhalogenid enthalten (jeweils bezogen auf die entsprechende Menge in G1).

Als Vorrichtung (V2) zur Durchführung des gasförmigen Abziehens (Abtrennen) des Wasserstoffhalogenids (HX) aus dem Gemisch (G1) können prinzipiell alle dem
35 Fachmann für einen solchen Zweck bekannten Vorrichtungen verwendet werden, vorzugsweise eine Eindampfvorrichtung, Rektifizierkolonne, eine Vorrichtung für eine Entspannungsverdampfung (Flash-Vorrichtung) oder eine Stripp-Vorrichtung. Durch die Vorrichtung (V2) soll im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise eine Abtrennung der Wasserstoffhalogenide von den Kohlenwasserstoffen
40 durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist V2 eine Flash-Vorrichtung oder eine Stripp-Vorrichtung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Schritt c) so zu verstehen, dass bei Verwendung einer Flash-Vorrichtung als Vorrichtung (V2) ein entsprechender Flash-Vorgang (Flashen) mit dem Gemisch (G1) durchgeführt wird. Sinngemäßes gilt für die
5 weiteren vorstehend aufgeführten Ausgestaltungen der Vorrichtung (V2) wie Stripp-Vorrichtung oder Verdampfer.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Eindampfung“, die in einer entsprechenden Eindampfvorrichtung durchgeführt wird, Folgendes verstanden:
10 Für die Eindampfung ist kennzeichnend, dass aus dem zu trennenden Flüssigkeitsgemisch unter Wärmezufuhr ein Teil ausgedampft, und nach Abtrennung von dem Restflüssigkeitsgemisch kondensiert wird. Zur ursprünglichen Flüssigphase wird also eine Dampfphase erzeugt, in der sich die leichter siedenden Gemischkomponenten anreichern.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Rektifikation“, die in einer entsprechenden Rektifizierkolonne (Rektifiziervorrichtung), auch Rektifikationskolonne oder Rektifikationsvorrichtung genannt, durchgeführt wird, Folgendes verstanden: Bei der Rektifikation wird der durch Destillation erzeugte Dampf
20 in einer Rektifizierkolonne im Gegenstrom zu einem Teil seines Kondensates geführt. Auf diese Weise werden leichter flüchtige Komponenten im Kopf- und schwerer flüchtige im Sumpfprodukt der Rektifizierkolonne angereichert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Flashen“, das in einer
25 entsprechenden Flash-Vorrichtung durchgeführt wird und auch als Entspannungsverdampfung bezeichnet werden kann, Folgendes verstanden: Bei der Entspannungsverdampfung (Flashen) wird ein Flüssigkeitsgemisch in eine geeignete Vorrichtung (Flash-Vorrichtung), beispielsweise in einen Dampf-Flüssigkeits-Abscheidebehälter entspannt (d.h. an einer geeigneten Vorrichtung wie z.B. einem
30 Ventil findet eine Absenkung des Drucks ab, die ausreicht, einen Teil des Flüssigkeitsgemischs spontan verdampfen zu lassen) Das Flüssigkeitsgemisch kann beispielsweise einer bei höherem Druck betriebenen Reaktionsstufe entstammen. Es kann aber auch in einem Vorwärmer vorgewärmt werden, beispielsweise auf Siedetemperatur, wobei der Druck im Vorwärmer höher sein muss als der Druck im
35 nachgeschalteten Abscheidebehälter. Der bei der Entspannung entstehende Dampf hat gegenüber dem in den Abscheider eintretenden Gemisch einen höheren Anteil an leichter siedenden Komponenten. Die Entspannungsverdampfung sorgt also für eine partielle Trennung des zulaufenden Gemischs, wobei der Abscheider als eine einzige theoretische Trennstufe wirken kann. Das Flashen kann aber auch kombiniert werden
40 mit einer Wärmezufuhr in das beim Flashvorgang verbleibende Flüssigkeitsgemisch,

10

beispielsweise durch einen mit dem Abscheidebehälter verbundenen Umlaufverdampfer.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Strippen“, das in einer
5 entsprechenden Stripp-Vorrichtung durchgeführt wird, Folgendes verstanden: Beim Strippen erfolgt das Abreichern von einer oder mehreren leichter siedenden Komponenten aus einer Flüssigkeit, wobei diese, vorzugsweise in einer Gegenstromkolonne, mit Gasen wie Stickstoff, Luft oder Wasserdampf kontaktiert wird, so dass infolge der durch das Gas bewirkten Verringerung des Partialdrucks der
10 leichtersiedenden Komponenten in der Gasphase deren Löslichkeit in der Flüssigkeit abnimmt.

Weitere Informationen zu den vorstehenden Begriffen Destillation, Rektifikation, Verdampfung, Flashen und/oder Strippen können den folgenden Lehrbüchern
15 entnommen werden: Sattler, Thermische Trennverfahren, VCH, 1988; Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th edition; R.H.Perry, D.W.Green, 1997, McGraw-Hill.

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die teilweise oder vollständige
20 Rückleitung des in Schritt c) abgezogenen Gemisches (G1b) in die Vorrichtung (V1), ggf. unter Druckerhöhung mittels einer geeigneten Vorrichtung wie z.B. eines Strahl-, Kolben-, Turbo- oder Schraubenverdichters. Vorzugsweise wird das in Schritt c) abgezogene Gemisch (G1b) vollständig in die Vorrichtung (V1) rückgeleitet. Sofern keine vollständige Rückleitung des Gemisches (G1b) durchgeführt wird, werden die
25 überschüssigen Mengen an Gemisch (G1b) aus dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeführt und (in der Regel) verworfen.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren der Schritt c) so durchgeführt, dass in der Vorrichtung (V2) eine einstufige Verdampfung, vorzugsweise eine
30 Flashverdampfung, stattfindet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Schritten a) bis d) die nachfolgenden zusätzlichen Schritte e) und f) durchgeführt, die wie folgt definiert sind:

35

- e) Ausleitung eines Gemisches (G2) aus der Vorrichtung (V2), wobei das Gemisch (G2) mindestens einen Kohlenwasserstoff und eine gegenüber dem Gemisch (G1) um mindestens 50 % reduzierte Menge an mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) enthält,

40

11

- f) Waschen des Gemisches (G2) mit einem wässrigen Medium unter Erhalt eines Gemisches (G3), das mindestens einen Kohlenwasserstoff und maximal 100 Gew.-ppm, bevorzugt maximal 10 Gew.-ppm an Wasserstoffhalogenid (HX) (bezogen auf das Gesamtgewicht von G3)) enthält.

5

Bevorzugt ist (gemäß Schritt e)) im Gemisch (G2) eine gegenüber dem Gemisch (G1) um mindestens 70 %, mehr bevorzugt mindestens 95 %, besonders bevorzugt mindestens 99 %, reduzierte Menge an mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) enthalten.

10

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass das im Verfahrensschritt f) (Waschschritt f)) erhaltene Gemisch (G3) hinsichtlich der Zusammensetzung und/oder Menge der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit den Gemischen (G1) und (G2) vollständig oder zumindest weitgehend übereinstimmt. Unter dem Begriff „weitgehender Übereinstimmung“ soll in diesem Zusammenhang verstanden werden, dass mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, der Kohlenwasserstoffe, die im Gemisch (G1) enthalten sind, auch im Gemisch (G3) enthalten sind. Besonders bevorzugt enthält das Gemisch (G3) außer mindestens einem Kohlenwasserstoff und maximal 100 Gew.-ppm, bevorzugt maximal 10 Gew.-ppm an Wasserstoffhalogenid keine weiteren Komponenten.

15

20

Vorzugsweise wird der zusätzliche Verfahrensschritt f) so durchgeführt, dass die Wäsche gemäß Schritt f) mindestens zwei Waschschriffe umfasst, wobei

25

- f1) in einem ersten Waschschritt das verwendete wässrige Medium einen pH > 9, bevorzugt > 12, aufweist,

- f2) in einem zweiten Waschschritt das verwendete wässrige Medium einen pH zwischen 5 und 9, bevorzugt zwischen 6 und 8, aufweist.

30

Vorzugsweise enthält das wässrige Medium gemäß erstem Waschschritt ein Alkalimetallhydroxid, besonders bevorzugt NaOH. Vorzugsweise ist das wässrige Medium gemäß zweitem Waschschritt Wasser, besonders bevorzugt demineralisiertes Wasser.

35

Gegebenenfalls kann der zusätzliche Verfahrensschritt f) so durchgeführt werden, dass Schritt f2) vor Schritt f1) durchgeführt werden kann. Bei dieser Verfahrensvariante wird also zuerst mit einem wässrigen Medium mit niedrigerem pH-Wert gewaschen, im Anschluss erfolgt in die Wäsche mit einem wässrigen Medium mit höherem pH-Wert.

40

Weiterhin ist es auch möglich, mehrere Schritte f1) und mehrere Schritte f2) hintereinander, gegebenenfalls in alternierender Abfolge durchzuführen.

Vorzugsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Waschschrift f) zweistufig durchgeführt, wobei zuerst der Schritt f1) und anschließend der Schritt f2) erfolgt.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nur ein einstufiger Waschschrift f) durchgeführt, wobei das wässrige Medium einen pH-Wert von 5 bis 9, bevorzugt zwischen 6 und 8, aufweist und besonders bevorzugt demineralisiertes Wasser ist. Bevorzugt wird in dieser Ausführungsform der Waschschrift f) in einer im
10 Gegenstrom betriebenen Extraktionskolonne oder Mixer-Settler-Anordnung durchgeführt.

Weiterhin ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass Schritt f) unter Verwendung von mindestens einer Dispergier- und Phasentrenneinheit oder
15 mindestens einer Extraktionskolonne je Wäschestufe durchgeführt wird. Vorzugsweise ist die Dispergier- und Phasentrenneinheit eine Mixer-Settler-Apparatur (Kombination eines Rührkessels mit einem nachfolgenden Phasenscheider), eine Kombination statischer Mischer mit Phasenscheider oder eine Kombination von Mischpumpe mit Phasenscheider.

20

Weiterhin ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass bei einer mehrstufigen, insbesondere zweistufigen Wäsche das Gemisch (G2) im Gegenstrom zum wässrigen Medium geführt wird. Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das aus der Vorrichtung (V2) ausgeleitete Gemisch (G2) ohne
25 Zwischenschritte mit dem wässrigen Medium (gemäß Schritt f)) gewaschen.

In einer anderen Ausführungsform wird der Waschschrift f) in einer, bevorzugt im Gegenstrom betriebenen, mehrstufigen Mixer-Settler-Apparatur durchgeführt oder es wird in einer im Gegenstrom betriebenen Extraktionskolonne mit Wasser extrahiert. Im
30 Fall der Mixer-Settler-Apparatur oder Extraktionskolonne ist dieser in Strömungsrichtung des Gemisches (G2) (enthaltend die Kohlenwasserstoffe) bevorzugt eine weitere Waschstufe nachgeschaltet, die mit frischem Wasser gespeist wird. In deren wässrigem Auslass befindet sich eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung des pH-Werts oder der elektrischen Leitfähigkeit, um so die vollständige
35 Entfernung der Nicht-Kohlenwasserstoff-Komponenten, insbesondere HCl, zu überwachen.

In Figur 1 wird das erfindungsgemäße Verfahren gemäß einer bevorzugten Ausführungsform nochmals verdeutlicht. In dieser Ausführungsform werden auch die
40 beiden Verfahrensschritte e) und f) durchgeführt. Bei der Vorrichtung (V1) handelt es sich vorzugsweise um einen Rührkessel oder eine Rührkesselkaskade, bei der

13

Vorrichtung (V2) handelt es sich vorzugsweise um einen Verdampfer, insbesondere um eine Flash-Vorrichtung. Durch den aus der Vorrichtung (V2) kommenden und nach oben gerichteten Pfeil wird dargestellt, dass gegebenenfalls im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt d) auch nur eine teilweise Rückleitung des in

5 Schritt c) abgetrennten Gemisches (G1b) durchgeführt werden kann oder dass das Gemisch (G1b) einem weiteren Verfahrensschritt, bevorzugt einer Stofftrennung zugeführt wird. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn (V2) als Strippung durchgeführt wird. In diesem Fall kann in dem Verfahrensschritt eine vollständige oder teilweise Trennung des Wasserstoffhalogenids von dem eingesetzten Strippgas

10 durchgeführt werden und der so erhaltene an Wasserstoffhalogenid angereicherte Strom vollständig oder teilweise in die Vorrichtung (V1) zurückgeführt werden. Gemäß Figur 1 wird das aus der Vorrichtung (V2) ausgeleitete Gemisch (G2) ohne Zwischenschritte mit dem wässrigen Medium (gemäß Schritt f)) gewaschen. In Figur 1 wird der erfindungsgemäße Waschschrift f) vereinfacht mit der Abkürzung „W“

15 bezeichnet. Der Waschschrift f) gemäß Figur 1 kann wie vorstehend beschrieben einstufig oder mehrstufig sein, wobei vorzugsweise eine mehrstufige, insbesondere zweistufige Wäsche des Gemisches (G2) im Gegenstrom zum wässrigen Medium durchgeführt wird und/oder eine Dispergier- und Phasentrenneinheit, insbesondere eine Mixer-Settler-Apparatur, eingesetzt wird.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zwischen Schritt b) und Schritt c) ein weiterer Schritt g) durchgeführt, der wie folgt definiert ist:

25 g) Einspeisung des Gemisches (G1) in eine Phasentrenneinheit, insbesondere in einen Phasenscheider, wobei in der Phasentrenneinheit aus dem Gemisch (G1) mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 99 % der sauren ionischen Flüssigkeit abgetrennt wird und das an saurer ionischer Flüssigkeit angereicherte Gemisch (G1) in die Vorrichtung (V2) eingespeist wird.

30

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die in der Phasentrenneinheit (gemäß Schritt g)) aus dem Gemisch (G1) abgetrennte saure ionische Flüssigkeit vollständig oder teilweise in die Vorrichtung (V1) rückgeleitet wird.

35 Die vorstehend beschriebene weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in Figur 2 zusätzlich verdeutlicht. In Figur 2 haben die Abkürzungen, Pfeile sowie sonstigen Symbole eine sinnngemäße Bedeutung wie vorstehend für Figur 1 ausgeführt; PT bedeutet Phasentrenneinheit, IL bedeutet saure ionische Flüssigkeit.

14

Aus dem Gemisch (G3) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Cyclohexan isoliert. Verfahren und Vorrichtungen zur Abtrennung von Cyclohexan aus dem Gemisch (G3) sind dem Fachmann bekannt.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Vorrichtung (V1) ein Rührkessel oder eine Rührkesselkaskade und wird bei einem Druck (p1) von 1 bis 10 bar betrieben. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Vorrichtung (V2) eine Flash-Vorrichtung ist und bei einem Druck (p2) betrieben wird, der kleiner ist als der Druck (p1) in der Vorrichtung (V1). Aufgrund der Verwendung der Flash-
- 10 Vorrichtung kommt es zu einer Druckabsenkung gegenüber dem Druck, der in der Isomerisierung gemäß Schritt a) vorliegt. Die Druckwerte (p2) können beliebig gewählt werden (beispielsweise 1 bis 5 bar), unter der Voraussetzung, dass sie niedriger sind als der Druck (p1), der in der Vorrichtung (V1) bei der Isomerisierung vorliegt.
- 15 Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht werden.

Für die Simulationsrechnung wurde die BASF-eigene Software *Chemasim* verwendet (bei Verwendung der kommerziell erhältlichen Software *Aspen Plus* (Hersteller: AspenTech, Burlington/Massachusetts, USA) würde man dieselben Ergebnisse

20 erhalten). Folgende Stoffe bzw. Mischungen werden für die Beispielsrechnung verwendet:

a) Kohlenwasserstoff-Gemisch (A) mit der Zusammensetzung

- | | | |
|----|-------------------------------|--------------|
| | • 2-Methyl-Pentan | 0,66 Gew.-% |
| 25 | • 3-Methyl-Penthan | 1,95 Gew.-% |
| | • n-Hexan | 28,85 Gew.-% |
| | • Methyl-Cyclopentan | 51,02 Gew.-% |
| | • Cyclohexan | 17,44 Gew.-% |
| | • 2,3-Dimethyl-Butan | 0,05 Gew.-% |
| 30 | • Sonstige Kohlenwasserstoffe | 0,03 Gew.-% |

b) Chlorwasserstoffgas (B)

- c) Ionische Flüssigkeit (IL), es handelt sich konkret um Trimethylammonium-Chloroaluminat (TMA-IL)
- 35

Für die beschriebenen Beispiele werden (A) und (B) so gemischt, dass das resultierende Gemisch nach der Phasentrennung G1(-IL) einen HCl-Gehalt von 1,5 Gew.-% aufweist.

40

1. Beispiel mit HCl-Abtrennung bzw. Rückführung über Flash-Vorrichtung (V2)

- Das Beispiel 1 ist schematisch in Figur 3 dargestellt. In einer Vorrichtung V1 findet eine Isomerisierung eines Kohlenwasserstoff-Gemischs (A) in Anwesenheit einer ionischen Flüssigkeit (Trimethylammonium-Chloroaluminat - TMA-IL), welche als Katalysator dient, statt. Das Volumenverhältnis von ionischer Flüssigkeit zu organischer Phase beträgt 5 l/l. Weiterhin werden Chlorwasserstoffgas (B) zur Stabilisierung der IL sowie die Rückführströme G1b aus einer Flash-Vorrichtung V2 und IL aus einer Phasentrennung zugeführt. Für Vorrichtung V1 werden ein Betriebsdruck von 3,5 bar (abs) und eine Temperatur von 50 °C angenommen. Das resultierende Gemisch G1 wird in eine Vorrichtung zur Phasentrennung PT geleitet. Vereinfacht wird für diese Vorrichtung angenommen, dass die TMA-IL vollständig und als reine IL-Phase abgetrennt und zurückgeführt wird. Die organische Phase G1(-IL) wird in die Flash-Vorrichtung V2 geleitet, wo sie auf einen Betriebsdruck von 1 bar (abs) entspannt wird. Der dadurch entstehende Gasanteil G1b wird in die Vorrichtung V1 zurückgeführt. Als „Purge“ werden die Teilströme von G1 bzw. IL bezeichnet, die gegebenenfalls aus dem Verfahren entfernt werden können. Das flüssige Gemisch G2 wird aus V2 ausgeleitet und kann in einem folgenden Schritt durch Waschen behandelt werden (nicht Gegenstand dieser Beispielrechnung).
- Die berechneten Eigenschaften und Zusammensetzungen der Ströme sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften und Zusammensetzung der Ströme aus Beispiel 1

Strom :			A	B	G1	IL	G1(-IL)	G1b	G2
von Apparat					V1	PT	PT	V2	V2
zu Apparat			V1	V1	PT	V1	V2	V1	
Phase			Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss
Eigenschaften		Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
Temperatur		°C	45,000	50,000	50,000	50,000	50,000	45,404	45,404
Druck		bar	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	1,000	1,000
Enthalpie		kW	0,138	0,002	1,511	1,369	0,142	0,017	0,124
mittlere Molmasse		kg/kmol	84,791	36,461	274,964	362,251	83,141	55,089	84,408
Wärmeleitfähigkeit		W/(m*K)	0,113	0,015	0,143	0,150	0,112	0,014	0,114
Viskosität Eta		mPa*s	0,349	0,016	6,067	21,012	0,396	0,011	0,442
Oberflächenspannung		N/m	0,018		0,014	0,013	0,018		0,019
Spezifische Wärme		kJ/kg/K	2,114	0,799	2,009	2,000	2,095	1,220	2,073
Dichte		kg/m³	695,521	4,750	1268,900	1385,511	702,646	2,080	709,586
Massenstrom		kg/h	4,983	0,017	54,435	49,287	5,147	0,147	5,000
Konzentrationen	MolM.	Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
2-M-PENTAN	86,179	g/g	0,0066		0,0043		0,0457	0,0429	0,0458
3-M-PENTAN	86,179	g/g	0,0195		0,0039		0,0408	0,0348	0,0410
HEXAN	86,179	g/g	0,2885		0,0197		0,2084	0,1538	0,2100
M-CY-PENTAN	84,163	g/g	0,5102		0,0114		0,1210	0,0765	0,1223

CYCLOHEXAN	84,163	g/g	0,1744		0,0521		0,5514	0,2646	0,5599
2.2-DM-BUTAN	86,179	g/g	0,0000		0,0003		0,0037	0,0048	0,0036
2.3-DM-BUTAN	86,179	g/g	0,0005		0,0013		0,0137	0,0147	0,0137
TMA-IL	362,251	g/g			0,9054	1,0000			
HCL	36,461	g/g		1,0000	0,0014		0,0150	0,4079	0,0034

2. Vergleichsbeispiel ohne HCl-Abtrennung bzw. Rückführung

- 5 Das Vergleichsbeispiel 2 ist schematisch in Figur 4 dargestellt. In einer Vorrichtung V1 findet eine Isomerisierung eines Kohlenwasserstoff-Gemischs (A) in Anwesenheit einer ionischen Flüssigkeit (Trimethylammonium-Chloroaluminat - TMA-IL), welche als Katalysator dient, statt. Das Volumenverhältnis von ionischer Flüssigkeit zu organischer Phase beträgt 5 l/l. Weiterhin wird Chlorwasserstoffgas (B) zur
- 10 Stabilisierung der IL zugeführt. Für Vorrichtung V1 werden ein Betriebsdruck von 3,5 bar (abs) und eine Temperatur von 50 °C angenommen. Das resultierende Gemisch G1 wird in eine Vorrichtung zur Phasentrennung PT geleitet. Vereinfacht wird für diese Vorrichtung angenommen, dass die TMA-IL vollständig und als reine IL-Phase abgetrennt und zurückgeführt wird. Die organische Phase G1(-IL) wird in eine
- 15 Vorrichtung V2 geleitet, welche im Vergleich zu Beispiel 1 funktionslos ist. Dadurch soll der fehlende Einfluss einer Flash-Vorrichtung verdeutlicht werden. Das flüssige Gemisch G2, welches in diesem Fall der Zusammensetzung von Gemisch G1(-IL) entspricht, wird aus V2 ausgeleitet und kann in einem folgenden Schritt durch Waschen behandelt werden.

20

Die berechneten Eigenschaften und Zusammensetzungen der Ströme sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften und Zusammensetzung der Ströme aus Vergleichsbeispiel 2

Strom :			A	B	G1	IL	G1(-IL)	G2
von Apparat					V1	PT	PT	V2
zu Apparat			V1	V1	PT	V1	V2	
Phase			Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Eigenschaften		Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
Temperatur		°C	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Druck		bar	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	1,000
Enthalpie		kW	0,137	0,008	1,500	1,363	0,138	0,138
mittlere Molmasse		kg/kmol	84,791	36,461	276,413	362,251	83,138	83,138
Wärmeleitfähigkeit		W/(m*K)	0,113	0,015	0,143	0,150	0,113	0,113
Viskosität Eta		mPa*s	0,349	0,016	6,196	21,012	0,396	0,396
Oberflächenspannung		N/m	0,018		0,014	0,013	0,018	0,018
Spezifische Wärme		kJ/kg/K	2,114	0,799	2,009	2,000	2,094	2,094
Dichte		kg/m³	695,526	4,750	1271,289	1385,511	702,834	702,834
Massenstrom		kg/h	4,925	0,075	54,054	49,054	5,000	5,000

Konzentrationen	MolM.	Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
2-M-PENTAN	86,179	g/g	0,0066		0,0042		0,0450	0,0450
3-M-PENTAN	86,179	g/g	0,0195		0,0037		0,0404	0,0404
HEXAN	86,179	g/g	0,2889		0,0193		0,2083	0,2083
M-CY-PENTAN	84,163	g/g	0,5101		0,0112		0,1212	0,1212
CYCLOHEXAN	84,163	g/g	0,1742		0,0511		0,5528	0,5528
2.2-DM-BUTAN	86,179	g/g	0,0000		0,0003		0,0036	0,0036
2.3-DM-BUTAN	86,179	g/g	0,0005		0,0012		0,0135	0,0135
TMA-IL	362,251	g/g			0,9075	1,0000		
HCL	36,461	g/g		1,0000	0,0014		0,0150	0,0150

3. Ergebnisse der Simulationsrechnung

- Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Einspeisen des Gemisches G1(-IL) in eine Vorrichtung V2 (insbesondere in einen Flash-Apparat) unter den definierten
- 5 Simulationsbedingungen 77,9 % des in G1(-IL) enthaltenen Chlorwasserstoffs abgezogen und vollständig zurückgeführt wird. Die anschließende Behandlung des Gemisches G2, wodurch Restmengen an Wasserstoffhalogenid mittels Waschen entfernt werden, ist dadurch erleichtert. Durch Einsatz einer Flash-Vorrichtung reduziert sich der HCl-Gehalt in G2 von 1,50 Gew.-% auf 0,34 Gew.-%, was ein
- 10 Einsparpotential der Menge des verwendeten Waschmittels zur Folge hat.
- Des Weiteren kann das Wasserstoffhalogenid aufgrund der Rückführung zu über 75 % im Verfahren wieder verwendet werden. Bei vollständiger Rückleitung des Gasstroms G1b gehen zudem keine Verluste an Wertprodukt einher.
- Die Verwendung einer Flash-Vorrichtung ist gegenüber destillativen Verfahren
- 15 kostengünstiger und apparativ einfacher, aufgrund unkomplexerer Geometrien weniger korrosionsanfällig und außerdem ist kein separater Energieeintrag notwendig.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff umfassend die folgenden Schritte:
- 10 a) Isomerisierung von mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer sauren ionischen Flüssigkeit mit der Zusammensetzung $K1Al_nX_{(3n+1)}$, wobei K1 ein einwertiges Kation, X gleich Halogen und $1 < n < 2,5$ ist, und mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) in einer Vorrichtung (V1),
- 15 b) Ausleiten eines Gemisches (G1) aus der Vorrichtung (V1), wobei das Gemisch (G1) mindestens einen Kohlenwasserstoff und mindestens ein Wasserstoffhalogenid (HX) enthält,
- 20 c) Einspeisung des Gemisches (G1) in eine Vorrichtung (V2), wobei ein Gemisch (G1b), enthaltend mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 70 % des in G1 enthaltenen Wasserstoffhalogenids (HX), gasförmig aus (V2) abgezogen wird,
- 25 d) Teilweise oder vollständige Rückleitung des in Schritt c) abgezogenen Gemisches (G1b) in die Vorrichtung (V1).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (V2) eine Eindampfvorrichtung, eine Rektifizierkolonne, eine Flash-Vorrichtung oder eine Stripp-Vorrichtung ist, insbesondere ist V2 eine Flash-Vorrichtung oder eine Stripp-Vorrichtung.
- 30 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffhalogenid (HX) Chlorwasserstoff (HCl) ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Methylcyclopentan (MCP) zu Cyclohexan isomerisiert wird.
- 35 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die weiteren Schritte e) und f):
- 40 e) Ausleitung eines Gemisches (G2) aus der Vorrichtung (V2), wobei das Gemisch (G2) mindestens einen Kohlenwasserstoff und eine gegenüber dem Gemisch (G1) um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 70, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduzierte Menge an mindestens einem Wasserstoffhalogenid (HX) enthält,

- 5 f) Waschen des Gemisches (G2) mit einem wässrigen Medium unter Erhalt eines Gemisches (G3), das mindestens einen Kohlenwasserstoff und maximal 100 Gew.-ppm, bevorzugt maximal 10 Gew.-ppm an Wasserstoffhalogenid (HX) (bezogen auf das Gesamtgewicht von G3)) enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wäsche gemäß Schritt f) mindestens zwei Waschschriffe umfasst, wobei
- 10 f1) in einem ersten Waschschriffe das verwendete wässrige Medium einen pH > 9, bevorzugt > 12, aufweist und besonders bevorzugt NaOH enthält,
- 15 f2) in einem zweiten Waschschriffe das verwendete wässrige Medium einen pH zwischen 5 und 9, bevorzugt zwischen 6 und 8, aufweist, und, besonders bevorzugt, demineralisiertes Wasser ist, wobei gegebenenfalls Schritt f2) vor Schritt f1) durchgeführt werden kann.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Medium einen pH-Wert von 5 bis 9, bevorzugt zwischen 6 und 8, aufweist und
- 20 besonders bevorzugt demineralisiertes Wasser ist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt f) unter Verwendung von mindestens einer Dispergier- und Phasentrenneinheit oder mindestens einer Extraktionskolonne je Wäschestufe
- 25 durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergier- und Phasentrenneinheit eine Mixer-Settler-Apparatur, eine Kombination statischer Mischer mit Phasenscheider oder eine Kombination von Mischpumpe mit Phasenscheider ist.
- 30
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer mehrstufigen Wäsche das Gemisch (G2) im Gegenstrom zum wässrigen Medium geführt wird.
- 35
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der Vorrichtung (V2) eine einstufige Verdampfung, vorzugsweise eine Flash-Verdampfung, stattfindet.
- 40 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Vorrichtung (V2) ausgeleitete Gemisch (G2) ohne Zwischenschritte mit dem wässrigen Medium gewaschen wird.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch (G1) als Kohlenwasserstoff Cyclohexan oder ein Gemisch aus Cyclohexan mit mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus
- 5 Methylcyclopentan (MCP), n-Hexan, iso-Hexanen, n-Heptan, iso-Heptanen, Methylcyclohexan oder Dimethylcyclopentanen, enthält.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die saure ionische Flüssigkeit als Kation ein zumindest teilweise alkyliertes
- 10 Ammoniumion oder ein heterocyclisches Kation und/oder als Anion ein Chloroalumination mit der Zusammensetzung $Al_nCl_{(3n+1)}$ mit $1 < n < 2,5$ enthält.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch (G1) zusätzlich zwischen 10 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50
- 15 und 95 Gew.-% saure ionische Flüssigkeit enthält.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt b) und Schritt c) ein weiterer Schritt g) durchgeführt wird:
- 20 g) Einspeisung des Gemisches (G1) in eine Phasentrenneinheit, insbesondere in einen Phasenscheider, wobei in der Phasentrenneinheit aus dem Gemisch (G1) mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 99 % der sauren ionischen Flüssigkeit abgetrennt wird und das an saurer ionischer Flüssigkeit abgereicherte Gemisch (G1) in die Vorrichtung (V2) eingespeist wird.
- 25 17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Phasentrenneinheit aus dem Gemisch (G1) abgetrennte saure ionische Flüssigkeit vollständig oder teilweise in die Vorrichtung (V1) rückgeleitet wird.
- 30 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Gemisch (G3) Cyclohexan isoliert wird.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (V1) ein Rührkessel oder eine Rührkesselkaskade ist und bei
- 35 einem Druck (p1) von 1 bis 10 bar betrieben wird.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (V2) eine Flash-Vorrichtung ist und bei einem Druck (p2) betrieben wird, der kleiner ist als der Druck (p1) in der Vorrichtung (V1).

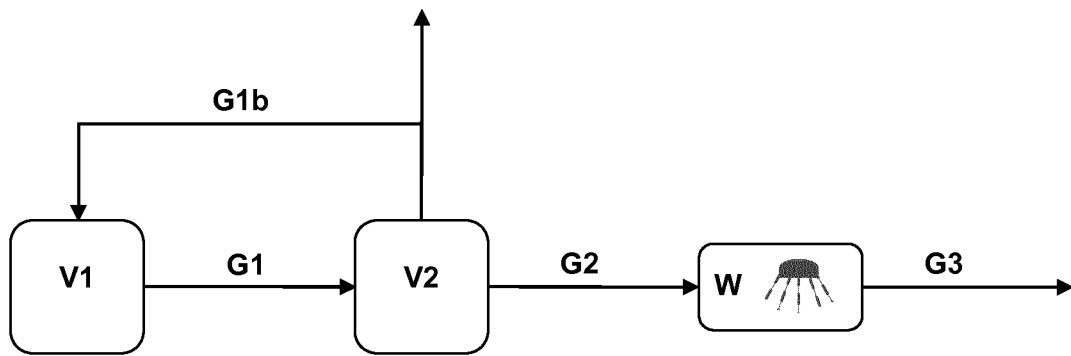


Fig. 1

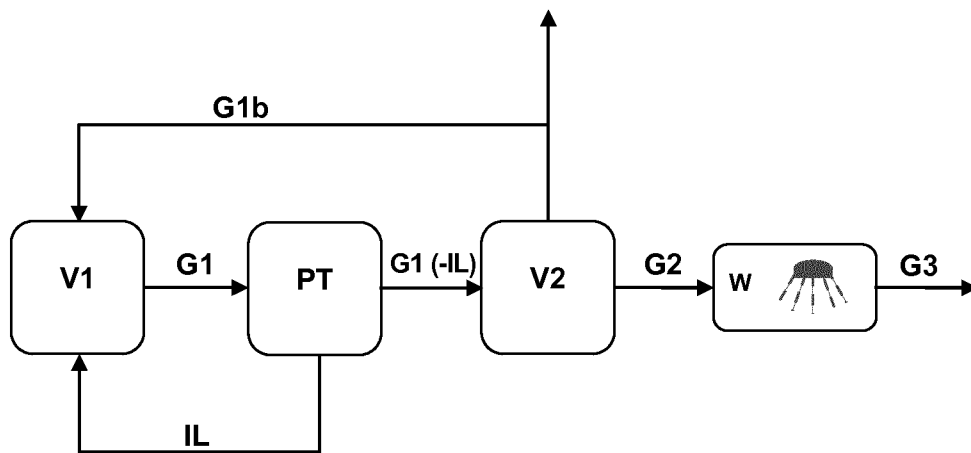


Fig. 2

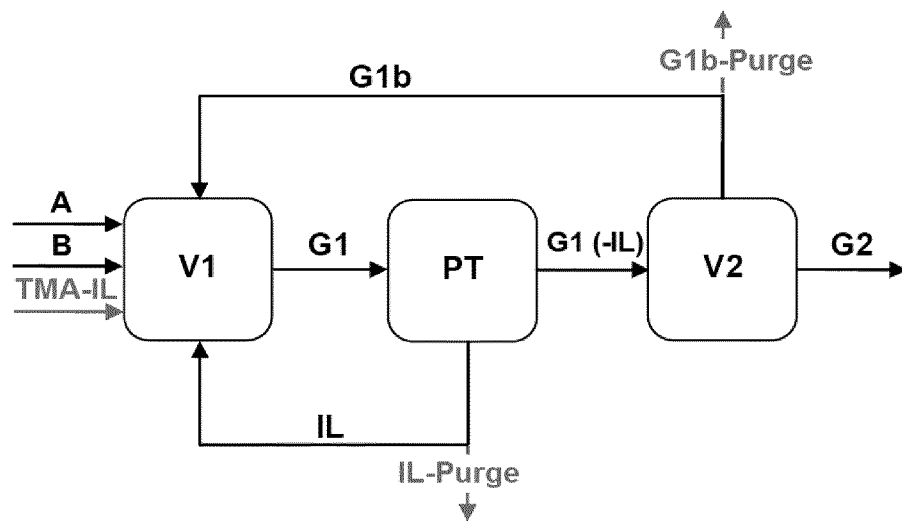


Fig. 3

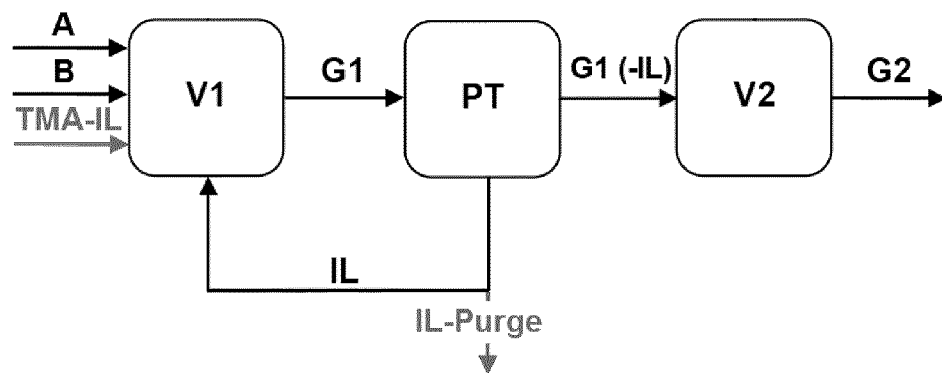


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/064426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C5/29
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 2011/155632 A1 (TIMKEN HYE-KYUNG [US] ET AL) 30 June 2011 (2011-06-30) cited in the application	1
Y	claims 1-26; figure 2; examples 1-4 -----	2-20
X	US 2011/155640 A1 (TIMKEN HYE-KYUNG [US] ET AL) 30 June 2011 (2011-06-30) cited in the application	1
Y	claims 1-20; figure 2; examples 1-4 -----	2-20
Y	WO 2011/069929 A1 (BASF SE [DE]; TSCHIRSCHWITZ STEFFEN [DE]; DEUERLEIN STEPHAN [DE]; BUER) 16 June 2011 (2011-06-16) cited in the application claims 1-19; examples 2,3,5,6,8,9,11,12 ----- -/-	2-20



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

9 October 2013

Date of mailing of the international search report

18/10/2013

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

Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/064426

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 592 213 A (SHELL DEV) 11 September 1947 (1947-09-11) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/064426

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011155632 A1	30-06-2011	AU 2010337321 A1 CN 102666445 A DE 112010005065 T5 GB 2488678 A KR 20120125475 A SG 182292 A1 US 2011155632 A1 WO 2011081721 A2	12-04-2012 12-09-2012 08-11-2012 05-09-2012 15-11-2012 30-08-2012 30-06-2011 07-07-2011
US 2011155640 A1	30-06-2011	NONE	
WO 2011069929 A1	16-06-2011	US 2011137098 A1 WO 2011069929 A1	09-06-2011 16-06-2011
GB 592213 A	11-09-1947	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C5/29
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 2011/155632 A1 (TIMKEN HYE-KYUNG [US] ET AL) 30. Juni 2011 (2011-06-30) in der Anmeldung erwähnt	1
Y	Ansprüche 1-26; Abbildung 2; Beispiele 1-4 -----	2-20
X	US 2011/155640 A1 (TIMKEN HYE-KYUNG [US] ET AL) 30. Juni 2011 (2011-06-30) in der Anmeldung erwähnt	1
Y	Ansprüche 1-20; Abbildung 2; Beispiele 1-4 -----	2-20
Y	WO 2011/069929 A1 (BASF SE [DE]; TSCHIRSCHWITZ STEFFEN [DE]; DEUERLEIN STEPHAN [DE]; BUER) 16. Juni 2011 (2011-06-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-19; Beispiele 2,3,5,6,8,9,11,12 -----	2-20
	-/-	

☒ 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

9. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2013

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

Kleidernigg, Oliver

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 592 213 A (SHELL DEV) 11. September 1947 (1947-09-11) das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/064426

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2011155632	A1	30-06-2011	AU	2010337321 A1	12-04-2012
			CN	102666445 A	12-09-2012
			DE	112010005065 T5	08-11-2012
			GB	2488678 A	05-09-2012
			KR	20120125475 A	15-11-2012
			SG	182292 A1	30-08-2012
			US	2011155632 A1	30-06-2011
			WO	2011081721 A2	07-07-2011

US 2011155640	A1	30-06-2011	KEINE		

WO 2011069929	A1	16-06-2011	US	2011137098 A1	09-06-2011
			WO	2011069929 A1	16-06-2011

GB 592213	A	11-09-1947	KEINE		
