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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2006 (28.12.2006)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/136433 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 1/20 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/006065

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2006 (23.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 029 399.9 24. Juni 2005 (24.06.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LURGI AG** [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ROTHAEMEL, Martin** [DE/DE]; Auf der Bommerbank 10a, 58452 Witten (DE). **FINCK, Uwe** [DE/DE]; Vilbeler Landstrasse 79, 60388 Frankfurt (DE). **RENNER, Thomas** [DE/DE]; Nordendstrasse 55, 60318 Frankfurt (DE). **BUCHOLD, Henning** [DE/DE]; Erzbergerstrasse 3, 63452 Hanau (DE).

(74) Anwalt: **KEIL & SCHAAFHAUSEN**; Cronstettenstrasse 66, 60322 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR PRODUCING INCREASED YIELDS OF C_2-C_4 OLEFINS FROM METHANOL AND/OR DIMETHYL ETHER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON C_2-C_4- OLEFINEN AUS METHANOL UND/ODER DIMETHYLETHER MIT ERHÖHTER AUSBEUTE

(57) Abstract: The invention relates to a method and a system for producing C_2-C_4 olefins, in particular propene, from an educt mixture containing water vapour, methanol vapour and/or dimethyl ether vapour. According to said method, the educt mixture is converted into a low-molecular reaction mixture comprising olefins and gasoline hydrocarbons in at least one first reactor on a granular, shape-selective zeolite catalyst. Said reaction mixture is separated in a first separation unit into a C_2-C_4 olefin-rich mixture, a mixture rich in C_{5+} gasoline hydrocarbons and an aqueous phase. The mixture rich in gasoline hydrocarbons is mixed with an inert medium, the mixture thus obtained is converted into a product mixture containing C_2-C_4 olefins in at least one second reactor on a granular zeolite catalyst and said product mixture is recirculated to the first separation unit. Prior to being fed to the second reactor, the mixture rich in C_{5+} gasoline hydrocarbons is separated into a product stream containing C_5-C_6 hydrocarbons and a product stream containing C_{7+} hydrocarbons in a second separation unit and only the product stream containing the C_{7+} hydrocarbons is fed to said second reactor, whereas the product stream containing the C_5-C_6 hydrocarbons is fed to the first reactor(s) together with the educt mixture.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen, aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch, bei dem das Eduktgemisch in wenigstens einem ersten Reaktor an einem körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator zu einem niedermolekulare Olefine und Benzinkohlenwasserstoffe umfassenden Reaktionsgemisch umgesetzt wird, welches in einer ersten Trenneinrichtung in ein C_2-C_4-olefinreiches Gemisch, ein an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reiches Gemisch und eine wässrige Phase aufgetrennt wird, wobei das benzinkohlenwasserstoffreiche Gemisch mit einem inerten Medium vermischt, die so erhaltene Mischung in wenigstens einem zweiten Reaktor an einem körnigem Zeolith-Katalysator zu einem C_2-C_4-Olefine umfassenden Produktgemisch umgesetzt und dieses Produktgemisch zu der ersten Trenneinrichtung zurückgeführt wird, und, wobei das an C_{5+}-Benzinkohlen- wasserstoffen reiche Gemisch vor der Zuführung zu dem zweiten Reaktor in einer zweiten Trenneinrichtung in einen Cs-Cβ-Kohlenwasserstoffe enthaltenden und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktstrom aufgetrennt wird und nur der C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom dem zweiten Reaktor zugeführt wird, wohingegen der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom zusammen mit dem Eduktgemisch dem wenigstens einen ersten Reaktor zugeführt wird.

WO 2006/136433 A1

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren und Anlage zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen aus Methanol und/oder Dimethylether mit erhöhter Ausbeute

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch, bei dem das Eduktgemisch in wenigstens einem ersten Reaktor an einem körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator zu einem niedermolekulare Olefine und Benzinkohlenwasserstoffe umfassenden Reaktionsgemisch umgesetzt wird, welches in einer ersten Trenneinrichtung in ein C_2-C_4-olefinreiches Gemisch, ein an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reiches Gemisch und eine wässrige Phase aufgetrennt wird, wobei das benzinkohlenwasserstoffreiche Gemisch mit einem inerten Medium vermischt, die so erhaltene Mischung in wenigstens einem zweiten Reaktor an körnigem Zeolith-Katalysator zu einem C_2-C_4-Olefine umfassenden Produktgemisch umgesetzt und dieses Produktgemisch zu der ersten Trenneinrichtung zurückgeführt wird. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage.

Zur Herstellung von niedermolekularen C_2-C_4-Olefinen, insbesondere Propylen, aus Methanol- und/oder Dimethylether sind dem Fachmann eine Vielzahl an Verfahren bekannt, welche üblicherweise auf der Umsetzung eines Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemischs an einem formselektiven Zeolith-Katalysator basieren.

In der DE 100 27 159 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Propylen aus Methanol offenbart, bei dem zunächst aus Methanoldampf an einem ersten Katalysator ein Dimethylether enthaltendes Dampfgemisch erzeugt wird, bevor dieses mit Wasserdampf vermischt und in wenigstens zwei in Serie geschalteten Schachtreaktoren mit Katalysatorschüttungen aus formselektivem Zeolith zu

BESTÄTIGUNGSKOPIE

einem propylenhaltigen Produktgemisch umgesetzt wird. Anschließend wird das Produktgemisch in einer mehrere Destillationskolonnen umfassenden Trenneinrichtung aufgearbeitet, wobei eine propylenreiche Fraktion mit einem Propylengehalt von wenigstens 95 Vol.-%, eine niedermolekulare Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion, welche in die Katalysatorschüttungen zurückgeführt wird, und eine benzinkohlenwasserstoffreiche Fraktion, welche aus dem Verfahren entfernt wird, erhalten wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch die, bezogen auf den Gesamtkohlenstoffgehalt in dem Eduktgemisch, geringe Ausbeute an Propylen, welche unter anderem darin begründet liegt, dass die benzinkohlenwasserstoffreiche Fraktion ungenutzt aus dem Verfahren entfernt wird.

Aus der EP 0 882 692 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von C_2-C_3-Olefinen bekannt, bei dem ein Gemisch aus Wasserdampf und Methanol- und/oder Dimethyletherdampf in einem einen Zeolith-Katalysator enthaltenden Röhrenreaktor bei einer Temperatur zwischen 280 und 570°C und einem Druck zwischen 0,1 und 0,9 bar zu einem olefinreichen Produktgemisch umgesetzt wird, welches anschließend in einer Trenneinrichtung in eine C_2-C_4-Olefinfraktion mit einem Propylengehalt von wenigstens 40 Gew.-%, eine wasserhaltige Fraktion, eine gasförmige Fraktion und eine C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion aufgetrennt wird. Während die drei erstgenannten Fraktionen aus dem Verfahren abgezogen werden, wird der die C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom mit Wasser vermischt, in einem Erhitzer auf eine Temperatur von 380 bis 700°C erhitzt und in einem zweiten, einen Zeolith-Katalysator enthaltenden Reaktor zu C_2-C_4-Olefinen umgesetzt, bevor die Reaktionsprodukte zu der Trenneinrichtung zurückgeführt werden. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Ausbeuten an C_2-C_3-Olefinen sind, obgleich höher als die mit dem aus der DE 100 27 159 A1 bekannten Verfahren, bei dem die benzinkohlenwasserstoffreiche Fraktion ungenutzt aus dem Verfahren entfernt wird, erhaltenen, ebenfalls verbesserungsbedürftig. Zudem zeichnet sich dieses Verfahren nicht

zuletzt wegen der isothermen Verfahrensführung sowie dem notwendigen Vakuumbetrieb in dem Röhrenreaktor durch hohe Kosten aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen, aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch mit möglichst hoher Ausbeute.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Überraschenderweise konnte im Rahmen der vorliegenden Erfindung herausgefunden werden, dass die Ausbeute an C_2-C_4-Olefinen bei einem Verfahren zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen, aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch ohne Erhöhung der Betriebskosten signifikant gesteigert wird, wenn die aus dem nach der Umsetzung des Eduktgemischs in dem ersten Reaktor erhaltenen Reaktionsgemisch in der ersten Trenneinrichtung abgetrennte, C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion zunächst in einer zweiten Trenneinrichtung in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe umfassenden Produktstrom sowie einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffe umfassenden Produktstrom aufgetrennt wird und nur der die C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom in dem zweiten Reaktor umgesetzt wird, wohingegen der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom zusammen mit dem Eduktgemisch dem wenigstens einen ersten Reaktor zugeführt und dort erneut zu niedermolekularen Olefinen umgesetzt wird. Sowohl der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom als auch der C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom enthält nach den Erkenntnissen der vorliegenden Erfindung unerwartet hohe Mengen an an einem formselektiven Zeolith-Katalysator zu C_2-C_4-Olefinen umsetzbaren Verbindungen. Während die zweitgenannte Fraktion signifikante Mengen an

Aromaten, welche mit Methanol und/oder Dimethylether unter Bildung von Alkylaromaten reagieren, aufweist und daher nicht zusammen mit dem methanol- und/oder dimethyletherhaltigen Eduktgemisch umgesetzt werden kann, ist die erstgenannte Fraktion im Wesentlichen frei an Aromaten und kann daher ohne Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen in dem ersten Reaktor eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird aus dem an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reichen Gemisch in der zweiten Trenneinrichtung ein C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltender Produktstrom abgetrennt, welcher 10 bis 30 Gew.-% C_{7+}-Paraffine, 40 bis 70 Gew.-% Aromaten, 5 bis 20 Gew.-% Naphthene, 5 bis 25 Gew.-% C_{7+}-Olefine sowie weniger als 20 Gew.-% C_{6-}-Kohlenwasserstoffe umfasst, da diese Zusammensetzungen einen hohen Anteil an an einem Zeolith-Katalysator zu C_2-C_4-Olefinen und insbesondere zu Propylen umsetzbaren Verbindungen enthalten. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn der in der zweiten Trenneinrichtung abgetrennte C_{7+}-Produktstrom 15 bis 25 Gew.-% C_{7+}-Paraffine, 40 bis 50 Gew.-% Aromaten, 15 bis 20 Gew.-% Naphthene, 15 bis 25 Gew.-% C_{7+}-Olefine sowie weniger als 10 Gew.-% C_{6-}-Kohlenwasserstoffe enthält. Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil an C_{6-}-Kohlenwasserstoffen, also an Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von 6 oder weniger C-Atomen, in dem C_{7+}-Produktstrom weniger als 5 Gew.-%.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, in der zweiten Trenneinrichtung einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktstrom abzutrennen, welcher weniger als 5 Gew.-% Aromaten, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% Aromaten und besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Aromaten enthält. Auch diese Zusammensetzungen weisen hohe Anteile an an einem Zeolith-Katalysator zu C_2-C_4-Olefinen und insbesondere zu Propylen umsetzbaren Verbindungen auf. Zudem wird durch den niedrigen Aromatenanteil sichergestellt, dass bei der nachfolgenden Reaktion des C_5-C_6-Produktstroms in dem

ersten Reaktor keine unerwünschten Nebenreaktionen, insbesondere keine Alkylierungsreaktionen mit Methanol, stattfinden.

Grundsätzlich kann die zweite Trenneinrichtung in jeder dem Fachmann bekannten Weise ausgebildet sein, sofern sie daran angepasst ist, ein C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoff reiches Gemisch in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltenden und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktstrom aufzutrennen. Lediglich beispielsweise seien destillativ, adsorptiv, thermisch oder mittels Membranen arbeitende Trenneinrichtungen genannt, wobei insbesondere mit Destillationskolonnen gute Ergebnisse erhalten werden.

Als dem in der zweiten Trenneinrichtung gebildeten C_{7+}-Kohlenwasserstoff enthaltenden Produktstrom vor dem zweiten Reaktor zuzuführendes inertes Medium haben sich insbesondere Wasser, Stickstoff und/oder Butan bewährt, wobei Wasser für diesen Zweck besonders bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß kann das dem ersten Reaktor zugeführte Eduktgemisch neben Wasserdampf, bezogen auf dessen wasserdampffreien Anteil, 0 bis 100 Gew.-% Methanol und 100 bis 0 Gew.-% Dimethylether enthalten. Methanol- und dimethyletherhaltige Gasgemische können bspw. in an sich bekannter Weise durch partielle Umwandlung von Methanol an einem körnigen Aluminiumoxidkatalysator erzeugt werden, wobei die Reaktion vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 200 und 350°C durchgeführt wird.

Vorzugsweise ist der erste Reaktor als Schachtreaktor, Röhrenreaktor, stationärer Wirbelschichtreaktor oder zirkulierender Wirbelschichtreaktor ausgebildet. Im zweitgenannten Fall sind in dem Reaktor vorzugsweise mehrere axial angeordnete Röhren vorgesehen, welche bspw. eine Länge zwischen 1 und 5 Meter sowie einen inneren Durchmesser von 20 bis 50 mm aufweisen.

Um eine möglichst hohe Umsetzung des Eduktgemischs zu erreichen, wird dieses gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung durch zwei oder mehr hintereinander geschaltete erste Reaktoren geführt. Für diese Ausführungsform haben sich insbesondere mehr als zwei, bevorzugt drei, in Serie geschaltete Schachtreaktoren jeweils mit einem formselektiven Zeolith-Katalysator als besonders geeignet erwiesen, wobei in den ersten Schachtreaktor ein Teil des Eduktgemischs aus dem Vorreaktor und in jeden weiteren Schachtreaktor das Produktgemisch des diesem jeweils vorgeschalteten Schachtreaktors zusammen mit einem Teilstrom des Eduktgemischs aus dem Vorreaktor geleitet werden.

Ebenso gute Umsetzungsgrade werden erhalten, wenn alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform das Eduktgemisch durch nur einen ersten Reaktor geführt wird, in dem wenigstens zwei hintereinander angeordnete Katalysatorstufen vorgesehen sind. In diesem Fall sind die einzelnen Katalysatorstufen vorzugsweise untereinander angeordnet und werden von dem Eduktgemisch von oben nach unten durchströmt. Auch hier wird das Eduktgemisch aus dem Vorreaktor auf die einzelnen Katalysatorstufen verteilt.

Grundsätzlich können in dem wenigstens einen ersten Reaktor alle dem Fachmann zur Umsetzung von Methanol und/oder Dimethylether zu C_2-C_4-Olefinen geeignete Zeolith-Katalysatoren eingesetzt werden, wobei sich insbesondere Alumosilikat-Zeolith vom Pentasiltyp und besonders bevorzugt ZSM-5 als besonders geeignet erwiesen haben. Zur Optimierung der Ausbeute ist es weiterhin bevorzugt, dem Reaktor, d.h. dem ersten Reaktor bzw. der ersten Reaktorstufe, mindestens einen inerten Strom, besonders bevorzugt Wasserdampf, und mindestens einen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom zuzuführen.

Um die Betriebskosten des Verfahrens abzusenken, wird in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, die Umsetzung in dem wenigstens einen

ersten Reaktor und/oder in dem wenigstens einen zweiten Reaktor adiabatisch durchzuführen. Alternativ dazu ist in den vorgenannten Reaktoren, wenn auch weniger bevorzugt, eine isotherme Verfahrensführung, welche verglichen mit der adiabatischen Verfahrensführung allerdings zu höheren Verfahrenskosten führt, möglich.

Gute Ausbeuten in dem wenigstens einen ersten Reaktor werden insbesondere erhalten, wenn diesem ein Eduktgemisch mit einem Gewichtsverhältnis Wasser zu Methanoläquivalent von 0,25:1 bis 6:1 zugeführt wird. Sofern der Reaktor mehrere Katalysatorstufen umfasst, gilt dieses Verhältnis für den Eintritt in jede Katalysatorstufe. Ein "Methanoläquivalent" entspricht nach der Gleichung 2 $CH_3OH \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_3+H_2O$ einem halben Mol Dimethylether (DME). Zudem wird das Eduktgemisch in dem ersten Reaktor bevorzugt bei einer Temperatur von 300 bis 600°C und/oder bei einem Druck von 0,5 und 5 bara umgesetzt.

Zur Auftrennung des aus dem ersten Reaktor abgezogenen Reaktionsgemischs kann jede dem Fachmann bekannte Trenneinrichtung eingesetzt werden, die geeignet ist, ein C_2-C_4-olefinreiches Gemisch von einem an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reichen Gemisch abzutrennen, beispielsweise destillativ, adsorptiv, thermisch oder mittels Membranen arbeitende Trenneinrichtungen. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die erste Trenneinrichtung als Kühlvorrichtung ausgebildet ist und das aus dem ersten Reaktor abgezogene Reaktionsgemisch in dieser auf eine Temperatur von 10 bis 80°C abgekühlt wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das aus der ersten Trenneinrichtung abgezogene C_2-C_4-olefinreiche Gemisch einer dritten Trenneinrichtung zugeführt, in der das vorgenannte Gemisch in einen C_4-C_5-Olefin- und einen C_3-Olefinstrom aufgetrennt wird. Dies ermöglicht die Rückführung des C_4-C_5-Olefinstrom in den ersten Reaktor, womit

die Gesamtausbeute des Verfahrens weiter gesteigert werden kann. Aus dem C_3-Olefinstrom kann Propylen bspw. destillativ in einfacher Weise und mit hoher Reinheit gewonnen werden. Vorzugsweise werden auch die nach dem Abtrennen von Propylen aus dem C_3-Olefinstrom verbleibenden Olefine in den ersten Reaktor zurückgeführt.

In dem zweiten Reaktor können grundsätzlich dieselben Katalysatoren wie in dem ersten Reaktor eingesetzt werden, wobei Alumosilikat-Zeolith vom Pentasiltyp und insbesondere ZSM-5 bevorzugt sind. Gute Ausbeuten werden in dem zweiten Reaktor insbesondere erhalten, wenn diesem eine Mischung mit einem Verhältnis von Wasser zu Kohlenwasserstoff von 0,1:1 bis 3:1 und bevorzugt von mindestens 1:1 zugeführt wird. Zudem wird der Produktstrom in dem zweiten Reaktor vorzugsweise bei einer Temperatur von 380 bis 700°C und besonders bevorzugt von 400 bis 600°C und/oder vorzugsweise bei einem Druck von 0,2 und 5 bara und besonders bevorzugt von 1,0 bis 2,5 bara umgesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Anlage zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen, aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch, welche insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist. Erfindungsgemäß umfasst die Anlage wenigstens einen ersten Reaktor und wenigstens einen zweiten Reaktor, wobei beide Reaktoren jeweils einen körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator enthalten, sowie eine erste Trenneinrichtung zur Auftrennung des in dem ersten Reaktor erhaltenen Reaktionsgemischs, wobei in der Anlage des weiteren eine zweite Trenneinrichtung vorgesehen ist, welche daran angepasst ist, ein an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reiches Gemisch vor der Zuführung in den zweiten Reaktor in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltenden und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktstrom aufzutrennen, und wobei von dem zweiten Reaktor eine Rückfuhrleitung zu der ersten Trenneinrichtung führt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der ersten Trenneinrichtung eine dritte Trenneinrichtung zur Auftrennung des aus der ersten Trenneinrichtung abgezogenen C_2-C_4-olefinreichen Gemischs in einen C_4-C_5-Olefin- und einen C_3-Olefinstrom nachgeschaltet, wobei die dritte Trenneinrichtung zumindest eine Destillationskolonne umfasst.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, in der Anlage eine von der dritten Trenneinrichtung zu dem ersten Reaktor führende Rückführleitung vorzusehen, um das aus der dritten Trenneinrichtung abgezogene C_4-C_5-olefinreiche Gemisch in den ersten Reaktor zurückzuführen.

Weitere Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und der Zeichnung. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung, auch unabhängig von ihrer Zusammenfassung in einzelnen Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

Die einzige Figur zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Anlage.

Die in der Fig. dargestellte Anlage umfasst einen ersten Reaktor 1 und einen zweiten Reaktor 2, welche jeweils einen Katalysator auf Basis von formselektivem Zeolith, vorzugsweise ein Alumosilikat-Zeolith vom Pentasiltyp und besonders bevorzugt ZSM-5, enthalten. Während der erste Reaktor 1 vorzugsweise als Schachtreaktor, Röhrenreaktor, stationärer Wirbelschichtreaktor oder zirkulierender Wirbelschichtreaktor ausgestaltet ist, ist der Katalysator in dem zweiten Reaktor 2 vorzugsweise als Festbett angeordnet. Des weiteren umfasst die

Anlage eine als Kühler ausgestaltete erste Trenneinrichtung 3 sowie eine zweite Trenneinrichtung 4.

Beim Betrieb der Anlage wird über die Methanolzufuhrleitung 5 herangeführtes Methanol in einem Wärmeaustauscher (nicht dargestellt) auf eine Temperatur von vorzugsweise 200 bis 350°C erhitzt und dadurch verdampft, bevor der Methanoldampf in dem Vorreaktor 6 an einem geeigneten Dehydratisierungskatalysator, bspw. Aluminiumoxid, zumindest teilweise zu Dimethylether und Wasser umgesetzt wird. Dem über Leitung 7 aus dem Vorreaktor abgezogenen Methanol-/Dimethylethergemisch wird über die Gasleitung 8 Wasserdampf zugeführt und das so erhaltene Gemisch in den ersten Reaktor 1 geleitet. Vorzugsweise beträgt die Eintrittstemperatur des Eduktgemischs in den ersten Reaktor 1 zwischen 350 und 500°C, das Gewichtsverhältnis Wasser zu Methanoläquivalent in dem Eduktgemisch zwischen 0,25:1 und 6:1 sowie der Druck in dem ersten Reaktor 1 zwischen 0,5 und 5,0 bara. Im Katalysatorbereich des ersten Reaktors liegen die Temperaturen bevorzugt zwischen 300 und 600°C.

Alternativ zu der in der Fig. dargestellten einstufigen Ausgestaltung des ersten Reaktors 1 kann dieser auch aus zwei oder mehr in Serie geschalteten Reaktionsstufen bestehen, wobei es sich dabei sowohl um separat ausgeführte Reaktoren als auch um übereinander angeordnete Katalysatorschüttungen in einem Reaktor handeln kann. In diesem Fall wird das Produkt aus dem Vorreaktor 6 auf die einzelnen Stufen verteilt, während alle andere Eintrittsströme komplett in die erste Reaktionsstufe eingeleitet werden. Ferner ist es auch möglich, anstelle eines Wasserdampf-/ Methanol-/Dimethylethergemischs in dem ersten Reaktor 1 ausschließlich Methanol oder Dimethylether in Kombination mit Wasserdampf als Edukt einzusetzen.

Über Leitung 9 wird das in dem ersten Reaktor 1 gebildete und vornehmlich aus C_2-C_4-Olefinen, C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen und Wasserdampf bestehende

Reaktionsgemisch aus dem ersten Reaktor 1 abgezogen und der ersten Trenneinrichtung 3 zugeführt, in dem das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur zwischen 10 und 80°C abgekühlt wird, so dass ein wasserreiches Kondensat, eine flüssige organische Phase, welche reich an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen ist, sowie eine im Wesentlichen aus C_2-C_4-Olefinen bestehende Gasphase erhalten wird.

Aus der ersten Trenneinrichtung 3 wird die C_2-C_4-olefinenreiche Fraktion über Leitung 10 einer dritten Trenneinrichtung 11 zugeführt, in der sie in einen C_4-C_5-Olefin- und einen C_{3-}-Olefinstrom aufgetrennt wird. Während der erstgenannte Olefinstrom über die Rückführleitung 12 und die Methanol-/Dimethylether-abzugsleitung 7 in den ersten Reaktor 1 zurückgeführt wird, wird aus dem C_{3-}-Olefinstrom über eine weitere Trenneinrichtung (nicht dargestellt) Propylen und Propan abgetrennt und wird der propylenfreie C_{2-}-Reststrom über Leitung 15 in den ersten Reaktor zurückgeführt. Die weitere Aufreinigung des aus dem C_{3-}-Olefinstroms abgetrennten Propylens kann mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen.

Die in der ersten Trenneinrichtung 3 gewonnene, im Wesentlichen aus C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen bestehende organische Phase wird über die Leitung 13 in die zweite, als Destillationskolonne ausgebildete Trenneinrichtung 4 geleitet, in der diese Phase in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoff- und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffstrom aufgetrennt wird. Der erstgenannte Kohlenwasserstoffstrom wird über die Rückführleitung 12' und die Methanol-/Dimethylether-abzugsleitung 7 in den ersten Reaktor 1 zurückgeführt, wohingegen der C_{7+}-Kohlenwasserstoffstrom über die Leitung 13', der via Leitung 14 aus der ersten Trenneinrichtung 3 als flüssiges Kondensat abgezogenes Wasser zugeführt wird, zunächst durch einen Erhitzer (nicht dargestellt), in dem das Gemisch aus C_{7+}-Kohlenwasserstoffen und Wasser auf eine Temperatur von vorzugsweise 380 bis 600°C erwärmt wird, geführt und anschließend in den zweiten Reak-

tor 2 geleitet wird, in dem die vorgenannte Mischung an einem körnigen Zeolith-Katalysator zu einem C_2-C_4-Olefine umfassenden Produktgemisch umgesetzt wird. Über die Rückfuhrleitung 12'' wird dieses Produktgemisch aus dem zweiten Reaktor 2 abgezogen und in die erste Trenneinrichtung 3 zurückgeführt.

Um eine zu hohe Konzentration inerter Stoffe im Prozesskreislauf zu vermeiden, wird ein kleiner Anteil der C_2-C_4-Olefine, der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe und der C_{7+}-Kohlenwasserstoffe kontinuierlich aus dem Prozesskreislauf ausgeschleust (nicht dargestellt).

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines den Erfindungsgedankens demonstrierenden, aber nicht einschränkenden Beispiels erläutert.

Beispiel 1

In einer der Fig. entsprechenden Anlage wurde dem ersten Reaktor 1 über die Leitungen 5, 7, 8 in dem ersten Reaktor 1, 2,23 kg/h einer Mischung aus 8,7 Gew.-% Methanoldampf, 32,9 Gew.-% Dimethyletherdampf und 58,3 Gew.-% Wasserdampf, über die Leitungen 12, 7 0,75 kg/h des aus der dritten Trenneinrichtung abgezogenen C_4-C_5-Olefinstroms, über die Leitungen 15, 7 0,13 kg/h Ethylen sowie über die Leitungen 12', 7 0,18 kg/h des aus der zweiten Trenneinrichtung abgezogenen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffstroms zugeführt, wobei die Eintrittstemperatur der Mischung in den Reaktor 1 etwa 459°C und der Druck am Eintritt von Reaktor 1 etwa 2,15 bara betrug.

Aus dem Reaktor 1 wurde über Leitung 9 das Reaktionsgemisch abgezogen und in die als Kühler ausgebildete erste Trenneinrichtung 3 geleitet, in der das Reaktionsgemisch auf 24°C abgekühlt wurde. Aus dem Sumpf der Trenneinrichtung 3 wurden, bezogen auf ein Kilogramm Katalysator in dem ersten Reaktor 1, 0,33 kg/h einer an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reichen Fraktion abgezogen,

die in der zweiten Trenneinrichtung 4 in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltenden und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffen enthaltenden Produktstrom aufgetrennt wurden, wobei der C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom die nachfolgende Zusammensetzung:

- 18,5 Gew.-% C_{7+}-Paraffine,
- 42,4 Gew.-% Aromaten,
- 18,7 Gew.-% Naphthene,
- 19,2 Gew.-% C_{7+}-Olefine sowie
- weniger als 0,3 Gew.-% C_{6-}-Kohlenwasserstoffe

und der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom die folgende Zusammensetzung aufwies:

- 32,6 Gew.-% C_{7-}-Paraffine,
- 0,2 Gew.-% Aromaten
- 14,3 Gew.-% Naphthene sowie
- 52,9 Gew.-% C7-Olefine.

Während der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom über die Leitungen 12', 7 in den ersten Reaktor 1 zurückgeführt wurde, wurde der C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom mit einem Massenstrom, bezogen auf ein Kilogramm Katalysator in dem zweiten Reaktor 2, von 3 kg/h mit 1,5 kg/h Wasserdampf vermischt, die so erhaltene Mischung erhitzt und mit einer Eintrittstemperatur von etwa 480°C in den zweiten Reaktor 2, der bei einem Druck von 1,3 bara betrieben wurde, geleitet. Das aus dem Reaktor 2 abgezogene Produkt wurde über die Leitung 12'' mit einem Massenstrom von 0,095 kg/h in die erste Trenneinrichtung 3 zurückgeführt.

Zudem wurde aus der ersten Trenneinrichtung ein C_2-C_4-olefinreiches Gemisch abgezogen und über Leitung 10 einer dritten Trenneinrichtung 11 zugeführt, in

der dieser Strom in einen C_4-C_5-Olefin- und einen C_{3-}-Olefinstrom aufgetrennt wurde.

Aus dem C_{3-}-Olefinstrom wurde Propylen in einer Ausbeute von 69,3% gewonnen.

Bezugszeichenliste:

1	erster Zeolith-Reaktor
2	zweiter Zeolith-Reaktor
3	erste Trenneinrichtung
4	zweite Trenneinrichtung
5	Methanolzufuhrleitung
6	Vorreaktor
7	Methanol-/Dimethyletherabzugsleitung
8	Wasserdampfzufuhrleitung
9	Reaktionsgemischabzugsleitung
10	Gasleitung
11	dritte Trenneinrichtung
12, 12', 12''	Rückführleitung
13, 13'	Flüssigkeitsleitung
14	Wasserzufuhrleitung
15	Ethylenrückführleitung

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen, aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch, bei dem das Eduktgemisch in wenigstens einem ersten Reaktor (1) an einem körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator zu einem niedermolekulare Olefine und Benzinkohlenwasserstoffe umfassenden Reaktionsgemisch umgesetzt wird, welches in einer ersten Trenneinrichtung (3) in ein C_2-C_4-olefinreiches Gemisch, ein an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reiches Gemisch und eine wässrige Phase aufgetrennt wird, wobei das benzinkohlenwasserstoffreiche Gemisch mit einem inerten Medium vermischt, die so erhaltene Mischung in wenigstens einem zweiten Reaktor (2) an körnigem Zeolith-Katalysator zu einem C_2-C_4-Olefine umfassenden Produktgemisch umgesetzt und dieses Produktgemisch zu der ersten Trenneinrichtung (3) zurückgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reiche Gemisch vor der Zuführung zu dem zweiten Reaktor (2) in einer zweiten Trenneinrichtung (4) in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltenden und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktstrom aufgetrennt wird und nur der C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom dem zweiten Reaktor (2) zugeführt wird, wohingegen der C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom zusammen mit dem Eduktgemisch dem wenigstens einen ersten Reaktor (1) zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in der zweiten Trenneinrichtung (4) abgetrennte, C_{7+}-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom 10 bis 30 Gew.-% C_{7+}-Paraffine, 40 bis 70 Gew.-% Aromaten, 5 bis 20 Gew.-% Naphthene, 5 bis 25 Gew.-% C_{7+}-Olefine sowie weniger als 20 Gew.-% C_{6-}-Kohlenwasserstoffe, und bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% C_{7+}-Paraffine, 40 bis 50 Gew.-% Aromaten, 15 bis 20 Gew.-% Naphthene, 15 bis

25 Gew.-% C_{7+}-Olefine sowie weniger als 5 Gew.-% C_6-Kohlenwasserstoffe enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in der zweiten Trenneinrichtung (4) abgetrennte, C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Produktstrom weniger als 5 Gew.-% Aromaten, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% Aromaten und besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Aromaten enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Trenneinrichtung (4) als Destillationskolonne ausgebildet ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das C_{7+}-benzinkohlenwasserstoffreiche Gemisch vor der Zuführung in den zweiten Reaktor (2) mit Wasser, Stickstoff und/oder Butan als inertem Medium vermischt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der wenigstens eine erste Reaktor (1) als Schachtreaktor, Röhrenreaktor, stationärer Wirbelschichtreaktor oder zirkulierender Wirbelschichtreaktor ausgebildet ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwei oder mehr hintereinander geschaltete erste Reaktoren (1) eingesetzt werden oder ein erster Reaktor (1) umfassend wenigstens zwei hintereinander angeordnete Katalysatorstufen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator in dem ersten und/oder zweiten Reaktor (1, 2) ein Alumosilikat-Zeolith vom Pentasiltyp, bevorzugt ZSM-5, ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in dem wenigstens einen ersten Reaktor (1) und/oder in dem wenigstens einen zweiten Reaktor (2) adiabatisch durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gewichtsverhältnis Wasser zu Methanoläquivalent, bezogen auf alle Methanol-Eintrittsströme, des dem ersten Reaktor (1) zugeführten Eduktgemischs auf 0,25:1 bis 6:1 eingestellt wird und das Eduktgemisch in dem ersten Reaktor (1) bei einer Temperatur von 300 bis 600°C und/oder bei einem Druck von 0,5 und 5 bara umgesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Trenneinrichtung (3) eine Kühlvorrichtung ist, in der das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 10 bis 80°C abgekühlt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der ersten Trenneinrichtung (3) erhaltene C_2-C_4-olefinreiche Gemisch einer dritten Trenneinrichtung (11) zugeführt wird, in der das Gemisch in einen C_4-C_5-Olefin- und einen C_3-Olefinstrom aufgetrennt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der C_4-C_5-Olefinstrom in den ersten Reaktor (1) zurückgeführt wird.

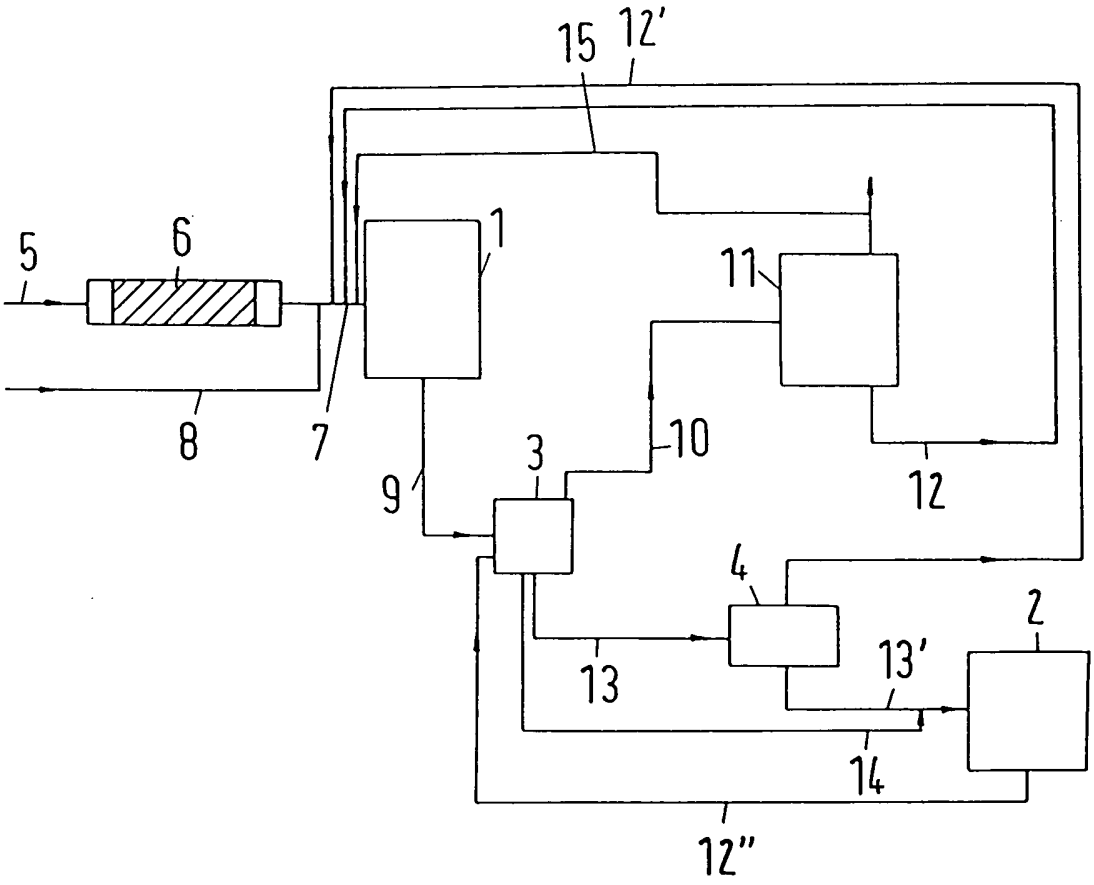
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus dem C_3-Olefinstrom Propylen abgetrennt wird und ggf. die verbleibenden Olefine in den ersten Reaktor (1) zurückgeführt werden.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis Wasser zu Kohlenwasserstoff des dem zweiten Reaktor (2) zugeführten Produktstroms auf 0,1:1 bis 3:1, bevorzugt auf mindestens 1:1, eingestellt wird und der Produktstrom in dem zweiten Reaktor (2) bei einer Temperatur von 380 bis 700°C, bevorzugt 400 bis 600°C, und/oder bei einem Druck von 0,2 und 5 bara, bevorzugt 1,0 bis 2,5 bara, umgesetzt wird.

16. Anlage zur Herstellung von C_2-C_4-Olefinen, insbesondere von Propylen, aus einem Wasserdampf sowie Methanol- und/oder Dimethyletherdampf enthaltenden Eduktgemisch, insbesondere geeignet zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend wenigstens einen ersten Reaktor (1) und wenigstens einen zweiten Reaktor (2), welche jeweils einen körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator enthalten, sowie eine erste Trenneinrichtung (3) zur Auftrennung des in dem ersten Reaktor (1) erhaltenen Reaktionsgemischs, **gekennzeichnet durch** eine zweite Trenneinrichtung (4), welche daran angepasst ist, ein an C_{5+}-Benzinkohlenwasserstoffen reiches Gemisch vor der Zuführung in den zweiten Reaktor (2) in einen C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe enthaltenden und einen C_{7+}-Kohlenwasserstoffen enthaltenden Produktstrom aufzutrennen, und durch eine Rückfuhrleitung (12''), die von dem zweiten Reaktor (2) zu der ersten Trenneinrichtung (3) führt.

17. Anlage nach Anspruch 16, **gekennzeichnet durch** eine der ersten Trenneinrichtung (3) nachgeschaltete dritte Trenneinrichtung (11), welche zumindest eine Destillationskolonne umfasst.

18. Anlage nach Anspruch 17, **gekennzeichnet durch** eine von der dritten Trenneinrichtung (11) zu dem ersten Reaktor (1) führende Rückfuhrleitung (12).


15
12'
5
6
1
11
8
7
9
3
10
12
4
2
13
13'
14
12"

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/006065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C1/20 C07C11/06

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 882 692 A (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT; MG TECHNOLOGIES AG) 9 December 1998 (1998-12-09) cited in the application claims 1-5; figure 1	1-18
A	EP 0 145 234 A (MOBIL OIL CORPORATION) 19 June 1985 (1985-06-19) claims 1-8; figure 2	1-18

☐ 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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 September 2006	19/09/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/006065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0882692 A	09-12-1998	DE 19723363 A1	10-12-1998
		NO 982461 A	07-12-1998
EP 0145234 A	19-06-1985	AU 571598 B2	21-04-1988
		AU 3479684 A	09-05-1985
		DE 3475720 D1	26-01-1989
		JP 60112885 A	19-06-1985
		NZ 210024 A	31-08-1987
		US 4482772 A	13-11-1984
		ZA 8408433 A	25-06-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/006065

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C1/20 C07C11/06

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, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 882 692 A (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT; MG TECHNOLOGIES AG) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5; Abbildung 1	1-18
A	EP 0 145 234 A (MOBIL OIL CORPORATION) 19. Juni 1985 (1985-06-19) Ansprüche 1-8; Abbildung 2	1-18

☐ 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" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2006	19/09/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/006065

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0882692 A	09-12-1998	DE 19723363 A1	10-12-1998
		NO 982461 A	07-12-1998
EP 0145234 A	19-06-1985	AU 571598 B2	21-04-1988
		AU 3479684 A	09-05-1985
		DE 3475720 D1	26-01-1989
		JP 60112885 A	19-06-1985
		NZ 210024 A	31-08-1987
		US 4482772 A	13-11-1984
		ZA 8408433 A	25-06-1986