

(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
7. Mai 2009 (07.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/056470 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01C 3/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064171

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Oktober 2008 (21.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07119521.8 29. Oktober 2007 (29.10.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstr. 11, 55234 Flomborn (DE). SCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Erich-Heckel-Str. 3, 67227 Frankenthal (DE).

(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn LLP, Theodor-Heuss-Anlage 12, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



WO 2009/056470 A1

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR PRODUCING HYDROCYANIC ACID

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLAUSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hydrocyanic acid by catalytic dehydration of gaseous formamide, the catalytic dehydration being carried out in a tubular reactor at a certain temperature profile.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid, wobei die katalytische Dehydratisierung in einem Rohrreaktor bei einem bestimmten Temperaturprofil durchgeführt wird.

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Blausäure

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure (HCN) durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid, wobei die katalytische Dehydratisierung in einem Rohrreaktor bei einem bestimmten Temperaturprofil durchgeführt wird.

10

Blausäure ist eine wichtige Grundchemikalie, die als Edukt in zahlreichen organischen Synthesen wie der Herstellung von Methacrylsäureestern, Milchsäure und Metallcyaniden, als Polyamid-Vorstufe, zur Herstellung von pharmazeutischen und agrochemischen Produkten, im Bergbau und in der metallurgischen Industrie eingesetzt wird.

15

Ein wichtiges Verfahren zur industriellen Herstellung von Blausäure ist die thermische Dehydratisierung von Formamid im Vakuum, die nach der folgenden Gleichung (I) abläuft:

20



Diese Umsetzung ist von der Zersetzung des Formamids gemäß Gleichung (II) unter Bildung von Ammoniak und Kohlenmonoxid begleitet:

25



Der gebildete Ammoniak katalysiert die Polymerisation der gewünschten Blausäure und führt somit zu einer Beeinträchtigung der Qualität der Blausäure und einer Verringerung der Ausbeute an der gewünschten Blausäure.

30

Die Polymerisation von Blausäure und die damit verbundene Russbildung kann durch die Zugabe von geringen Mengen Sauerstoff in Form von Luft, wie in EP-A 0 209 039 offenbart ist, unterdrückt werden. In EP-A 0 209 039 ist ein Verfahren zur thermolytischen Spaltung von Formamid an hochgesinterten Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Formkörpern oder an Hochtemperatur-korrosionsfesten Chrom-Nickel-Edelstahl-Formkörpern offenbart.

35

DE-A 101 38 553 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid in Anwesenheit von Luftsauerstoff,

wobei das Verfahren in Anwesenheit eines Katalysators, enthaltend Eisen in Form von metallischem Eisen und/oder als Eisenoxid, durchgeführt wird.

5 Gemäß WO 02/070588 ist ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid in einem Reaktor offenbart, der eine innere Reaktoroberfläche aus einem Stahl enthaltend Eisen sowie Chrom und Nickel aufweist, wobei der Reaktor bevorzugt keine zusätzlichen Einbauten und/oder Katalysatoren enthält.

10 WO 2006/027176 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid, bei dem aus dem Produktgemisch bei Dehydratisierung ein Formamid enthaltender Rückführstrom gewonnen wird und in die Dehydratisierung zurückgeführt wird, wobei der Formamid enthaltende Rückführstrom 5 bis 50 Gew.-% Wasser enthält.

15 Bei der Herstellung von Blausäure in industriellem Maßstab aus Formamid ist insbesondere eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) maßgeblich für die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses.

20 Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid, wobei das Verfahren mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute verläuft.

25 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid in einem Rohrreaktor gelöst, wobei auf Temperaturen von 330 bis 400°C erhitztes gasförmiges Formamid in den Rohrreaktor geleitet wird, wobei ein Prozessgas enthaltend gasförmige Blausäure, Wasser sowie nicht umgesetztes Formamid, gebildet wird. Das Prozessgas enthält außerdem im Allgemeinen geringe Anteile an NH₃, CO, CO₂ und Wasserstoff.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dass dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Prozessgases entlang des Rohrreaktors um 0,25 bis 0,75 K/cm ansteigt.

35 Es wurde gefunden, dass das Temperaturprofil in dem Rohrreaktor sowie eine Reaktoreintritts-temperatur des Formamids von 330 bis 400°C für die Raum-Zeit-Ausbeute entscheidend sind.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei einer Gastemperatur im Reaktor von 330°C bis 600°C, bevorzugt 350°C bis 500°C, besonders bevorzugt 350°C bis 450°C durchgeführt

Aufgrund des erfindungsgemäßen Temperaturprofils entlang des Rohrreaktors wird sichergestellt, dass keine übermäßigen Reaktionstemperaturen eingestellt werden müssen und eine schonende und damit selektive Dehydratisierung des Formamids zu Blausäure ablaufen kann. Durch die Vermeidung von übermäßig hohen Reaktionstemperaturen kann die Bildung von Nebenprodukten, z.B. die Bildung von Ammoniak und Kohlenmonoxid aus Formamid (gemäß Gleichung (II)) vermindert werden.

Da die Thermolyse von Formamid endotherm ist, muss ausreichend Energie in das Reaktionssystem eingetragen werden. Die Reaktionstemperatur (und das erfindungsgemäße Temperaturprofil) wird im Allgemeinen durch Beheizung von außen auf die Reaktorwand in das System eingetragen. Dies kann durch beliebige, dem Fachmann bekannte Verfahren geschehen. Beispielsweise kann eine elektrische Beheizung des Reaktionsrohres erfolgen, eine direkte Beflammung des Reaktionsrohres oder die Energie kann durch ein Salzbad eingetragen werden. Wesentlich ist, dass das erfindungsgemäße Temperaturprofil eingehalten wird. Besonders geeignet ist eine Beheizung des Reaktionsrohres mit heißen Abgasen, insbesondere mit dem heißen Abgas eines Erdgasbrenners. In einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird der Reaktor daher mit heißem Abgas eines Erdgasbrenners (Methan und Luft werden zu CO₂ und Wasser verbrannt) beheizt.

Dabei wird das heiße Abgas bevorzugt in Gleichstrom mit dem Prozessgas geführt. Auf diese Weise kann das erfindungsgemäße Temperaturprofil eingestellt werden. Die Gegenstromfahrweise ist ebenfalls denkbar, führt aber im Allgemeinen zu geringeren HCN-Ausbeuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei vermindertem Druck durchgeführt, bevorzugt bei einem Druck von 70 bis 350 mbar, besonders bevorzugt bei 80 bis 200 mbar.

Als Reaktor können beliebige Rohrreaktoren, die dem Fachmann bekannt sind, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Rohrreaktor um einen Mehrrohrreaktor. Geeignete Mehrrohrreaktoren sind dem Fachmann bekannt (z.B. Rohrbündel-Wärmetauscher).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird, um die Bildung von Russ zu vermeiden, bevorzugt in Anwesenheit von Sauerstoff, bevorzugt Luftsauerstoff, durchgeführt. Die Mengen an Sauerstoff, bevorzugt Luftsauerstoff, betragen im Allgemeinen > 0 bis 10 mol-%, bezogen auf die eingesetzte Formamidmenge, bevorzugt 0,1 bis 10 mol-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 mol-%.

Die erfindungsgemäße katalytische Dehydratisierung wird in einer Ausführungsform in Anwesenheit von Formkörpern als Katalysatoren durchgeführt, wobei die Formkörper bevorzugt hochgesinterte Formkörper aufgebaut aus Aluminiumoxid und gegebenenfalls Siliciumoxid sind, bevorzugt aus 50 bis 100 Gew.-% Aluminiumoxid und 0 bis 50 Gew.-% Siliciumoxid, besonders bevorzugt aus 85 bis 95 Gew.-% Aluminiumoxid und 5 bis 15 Gew.-% Siliciumoxid, oder aus Chrom-Nickel-Edelstahl, wie z.B. in EP-A 0 209 039 beschrieben. Des Weiteren kann es sich bei geeigneten Katalysatoren um Packungen aus Stahl oder Eisenoxid auf porösen Trägermaterialien, zum Beispiel Aluminiumoxid, handeln. Geeignete Packungen sind z.B. in DE-A 101 38 553 beschrieben. Des Weiteren ist es grundsätzlich ebenfalls möglich, dass allein die innere Reaktoroberfläche des eingesetzten Reaktors als Katalysator dient, wobei zum Beispiel ein leeres Rohr aus einem Stahl enthaltend Eisen sowie Chrom und Nickel, insbesondere V2A-Stahl, eingesetzt werden kann, wie beispielsweise in WO 02/070588 beschrieben ist.

Werden Formkörper eingesetzt, so kommen als mögliche Formkörper sowohl geordnete als auch ungeordnete Formlinge in Betracht, zum Beispiel Raschig-Ringe, Pall-Ringe, Tabletten, Kugeln und ähnliche Formlinge. Wesentlich ist hierbei, dass die Packungen bei mäßigem Druckverlust guten Wärmeübergang ermöglichen. Die Größe bzw. Geometrie der verwendeten Formlinge richtet sich im Allgemeinen nach dem Innendurchmesser der mit diesen Formkörpern zu füllenden Rohrreaktoren.

Geeignete Packungen aus Stahl oder Eisenoxid sind im Allgemeinen geordnete Packungen. Bevorzugt handelt es sich bei den geordneten Packungen um statische Mischer. Durch den Einsatz der statischen Mischer kann ein einheitlicher Druck sowie ein hervorragender Wärmeübergang im Rohrreaktor erreicht werden. Die statischen Mischer können beliebige Geometrien aufweisen, wie sie dem Fachmann bekannt sind. Bevorzugte statische Mischer sind aus Blechen aufgebaut, wobei es sich um Lochbleche und/oder geformte Bleche handeln kann. Es können selbstverständlich ebenfalls geformte Lochbleche eingesetzt werden.

Geeignete Formkörper sind in EP-A 0 209 039 beschrieben und geeignete statische Mischer sind in DE-A 101 38 553 beschrieben.

Es ist ebenfalls möglich, dass ein Rohrreaktor in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, der Formkörper und/oder Packungen aus Stahl oder Eisenoxid auf einem porösen Träger aufweist, und dessen Reaktorwand zusätzlich katalytisch aktiv ist. Geeignete Reaktorwand-Materialien, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren katalytisch aktiv sind, sind zum Beispiel in WO 02/070588 beschrieben.

Die mittlere Verweilzeit des Prozessgases an dem Katalysator, wobei unter Katalysator auch eine katalytisch aktive innere Reaktoroberfläche zu verstehen ist, beträgt im Allgemeinen 0,01 bis 0,5 Sekunden, bevorzugt 0,05 bis 0,2 Sekunden.

5

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte gasförmige Formamid wird bevorzugt dadurch erhalten, dass flüssiges Formamid in einem Wärmetauscher, bevorzugt in einem Rohrbündel-Wärmetauscher, oder in einem Fallfilmverdampfer oder in einem Dünnschichtverdampfer unter vermindertem Druck von im Allgemeinen 1 bis 10 350 mbar, bevorzugt 80 bis 250 mbar und bei Temperaturen von im Allgemeinen 100 bis 300°C, bevorzugt 130 bis 200°C verdampft wird.

Gegebenenfalls wird anschließend Sauerstoff, bevorzugt in Form von Luftsauerstoff, zugeführt, wobei der Sauerstoffanteil gegebenenfalls in einem vorgewärmten Zustand 15 zugeführt werden kann.

Anschließend wird der Formamid-Dampf bzw. das Formamid-Sauerstoff-Gemisch, bevorzugt das Formamid-Luft-Gemisch, im Allgemeinen in einem Wärmetauscher auf 20 Temperaturen von 330 bis 400°C gebracht.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Blausäure liefert die gewünschte Blausäure in hohen Selektivitäten von im Allgemeinen > 90 %, bevorzugt > 95 % und Umsätzen von im Allgemeinen > 90 %, bevorzugt > 93 %, so dass Ausbeuten von im Allgemeinen > 85 %, bevorzugt > 89 % erreicht werden.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich, aufgrund des erfindungsgemäßen Temperaturprofils, insbesondere durch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten von im Allgemeinen > 9 kg HCN/h*I aus.

30 Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Allgemeine Vorschrift

35 Beispiel 1 und 2 (erfindungsgemäß), Beispiel 3 und 4 (nicht erfindungsgemäß)

Ein 1,5 m langes Reaktionsrohr aus 1.4541-Stahl (V2A-Stahl) mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einem Außendurchmesser von 12 mm wird elektrisch beheizt. Dabei misst ein innenliegendes Thermoelement die Temperaturen. Das Reaktionsrohr

besitzt eine spezifische Oberfläche von 400 m²/m³. Der Innendruck im Rohr beträgt 150 mbar abs. und wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt.

5 In einem vorgeschalteten Verdampfer, der ebenfalls unter dem Reaktionsdruck steht, werden 1,3 kg/h Formamid bei 160°C verdampft, anschließend in einem Rohrbündelwärmetauscher auf > 330°C (siehe Beispiele) überhitzt und dann auf den Kopf des Reaktionsrohres geleitet. Zusätzlich wird an der Verbindung zwischen Verdampfer und Reaktionsrohr 13 NL Luft/h eingespeist.

10 Der Formamid-Dampf wird auf die in Tabelle 1 genannten Eintrittstemperaturen (T-ein) in einem Wärmetauscher erhitzt.

Am Ende des Reaktionsrohres befindet sich ein Rohrbündelwärmetauscher, der das Prozessgas einstufig auf 50°C abkühlt. Die Kühlwassertemperatur beträgt 23°C.

15 Die entstehende HCN wird 1 h lang in NaOH-Lösung (25 %ig) neutralisiert und die gebildete Menge HCN durch Rücktitration ermittelt.

20 In Tabelle 1 sind die Eintrittstemperaturen des Formamid-Dampfes (T-ein) sowie die entlang des Reaktionsrohres gemessenen Temperaturen (T1, T2, T3 und T-aus) für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 und die Vergleichsbeispiele 3 und 4 angegeben.

25 Des Weiteren sind in Tabelle 1 die jeweiligen Umsätze, Selektivitäten, Ausbeuten und die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) angegeben.

Tabelle 1

Vers.-Nr.:	Länge (cm)	1	K/cm	2	K/cm	3 (n. erf.)	K/cm	4 (n. erf.)	K/cm
T-ein	0	350		379		172		403	
T1	50	373	0,46	395	0,48	305	2,66	407	0,08
T2	100	395	0,44	412	0,34	344	0,78	412	0,10
T3	150	420	0,50	428	0,32	410	1,32	425	0,26
T-aus		423	0,45*		0,33*		1,50*		0,14*
Umsatz [%]		93,5		94,8		87,5		91,4	
Selektivität [%]		95,3		95,1		90,6		85,3	
Ausbeute [%]		89,1		90,2		79,3		78,0	
RZA [kg HCN/h*l]		9,26		9,38		8,24		8,11	

* mittlerer Temperaturanstieg über den ganzen Reaktor
n. erf. nicht erfinderisch

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid in einem Rohrreaktor, wobei auf Temperaturen von 330 bis 400°C erhitztes gasförmiges Formamid in den Rohrreaktor geleitet wird, wobei ein Prozessgas enthaltend gasförmige Blausäure, Wasser sowie nicht umgesetztes Formamid, gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Prozessgases entlang des Rohrreaktors um 0,25 bis 0,75 K/cm ansteigt.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer bei einer Gastemperatur im Reaktor von 330°C bis 600°C, bevorzugt 350°C bis 500°C, besonders bevorzugt 350°C bis 450°C durchgeführt wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor mit heißem Abgas eines Erdgasbrenners beheizt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das heiße Abgas im Gleichstrom mit dem Prozessgas geführt wird.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem Druck von 70 bis 350 mbar durchgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Mehrrohrreaktor ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Anwesenheit von Sauerstoff, bevorzugt Luftsauerstoff, durchgeführt wird.
30
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Dehydratisierung in Anwesenheit von Formkörpern ausgewählt aus hochgesinterten Formkörpern aufgebaut aus Aluminiumoxid und gegebenenfalls Siliciumoxid und Chrom-Nickel-Edelstahl- Formkörpern oder in Anwesenheit von Packungen aus Stahl oder Eisenoxid auf porösen Trägermaterialien als Katalysatoren erfolgt, oder die innere Reaktoroberfläche des Rohrreaktors aus Stahl aufgebaut ist und als Katalysator dient.
35

40

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Verweilzeit des Prozessgases am Katalysator 0,01 bis 0,5 Sekunden, bevorzugt 0,05 bis 0,2 Sekunden, beträgt.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das gasförmige Formamid dadurch erhalten wird, dass flüssiges Formamid in einem Wärmetauscher, Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer unter vermindertem Druck von 1 bis 350 mbar bei Temperaturen von 100 bis 300°C verdampft wird und anschließend in einem Wärmetauscher auf Temperaturen von 330°C bis 400°C gebracht wird.
- 10
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/064171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01C3/02

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)
C01C

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, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 826 185 A (DEGUSSA) 31 December 1959 (1959-12-31) the whole document	1-10
A	EP 0 209 039 A (BASF AG [DE]) 21 January 1987 (1987-01-21) cited in the application the whole document	1-10
A	WO 2004/050587 A (BASF AG [DE]; BASSLER PETER [DE]; SIEGEL WOLFGANG [DE]; ACHHAMMER GUEN) 17 June 2004 (2004-06-17) cited in the application the whole document	1-10
A	DE 101 38 553 A1 (BASF AG [DE]) 28 May 2003 (2003-05-28) cited in the application the whole document	1-10

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

11 Februar 2009

Date of mailing of the international search report

04/03/2009

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

Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/064171

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 826185	A	31-12-1959	DE 1024070 B	13-02-1958
EP 0209039	A	21-01-1987	DE 3525749 A1	29-01-1987
			JP 2025440 C	26-02-1996
			JP 7057687 B	21-06-1995
			JP 62021709 A	30-01-1987
			US 4693877 A	15-09-1987
WO 2004050587	A	17-06-2004	AU 2003293755 A1	23-06-2004
			CN 1735560 A	15-02-2006
			DE 10256578 A1	17-06-2004
			EP 1575870 A2	21-09-2005
			JP 2006508883 T	16-03-2006
			MX PA05005938 A	18-08-2005
			US 2006110309 A1	25-05-2006
DE 10138553	A1	28-05-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/064171

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. CO1C3/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) CO1C		
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, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 826 185 A (DEGUSSA) 31. Dezember 1959 (1959-12-31) das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 209 039 A (BASF AG [DE]) 21. Januar 1987 (1987-01-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	WO 2004/050587 A (BASF AG [DE]; BASSLER PETER [DE]; SIEGEL WOLFGANG [DE]; ACHHAMMER GUEN) 17. Juni 2004 (2004-06-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	DE 101 38 553 A1 (BASF AG [DE]) 28. Mai 2003 (2003-05-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Februar 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 04/03/2009
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 Stratford, Katja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/064171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 826185	A	31-12-1959	DE 1024070 B	13-02-1958
EP 0209039	A	21-01-1987	DE 3525749 A1	29-01-1987
			JP 2025440 C	26-02-1996
			JP 7057687 B	21-06-1995
			JP 62021709 A	30-01-1987
			US 4693877 A	15-09-1987
WO 2004050587	A	17-06-2004	AU 2003293755 A1	23-06-2004
			CN 1735560 A	15-02-2006
			DE 10256578 A1	17-06-2004
			EP 1575870 A2	21-09-2005
			JP 2006508883 T	16-03-2006
			MX PA05005938 A	18-08-2005
			US 2006110309 A1	25-05-2006
DE 10138553	A1	28-05-2003	KEINE	