

(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
20. Oktober 2011 (20.10.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/128367 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/06 (2006.01) *B01J 23/72* (2006.01)
B01J 23/08 (2006.01) *C07C 29/60* (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01) *B01J 23/825* (2006.01)

HOLZ, Arne [DE/DE]; Goethestr. 48, 64285 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/055796

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2011 (13.04.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 015 006.1
14. April 2010 (14.04.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT** [DE/DE]; Karolinenplatz 5, 64283 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CLAUS, Peter** [DE/DE]; Kavallierstr. 23, 13187 Berlin (DE). **BIEN-**

(74) Anwalt: **STUMPF, Peter**; c/o TransMIT GmbH, Kerkra-
der Str. 3, 35394 Gießen (DE).

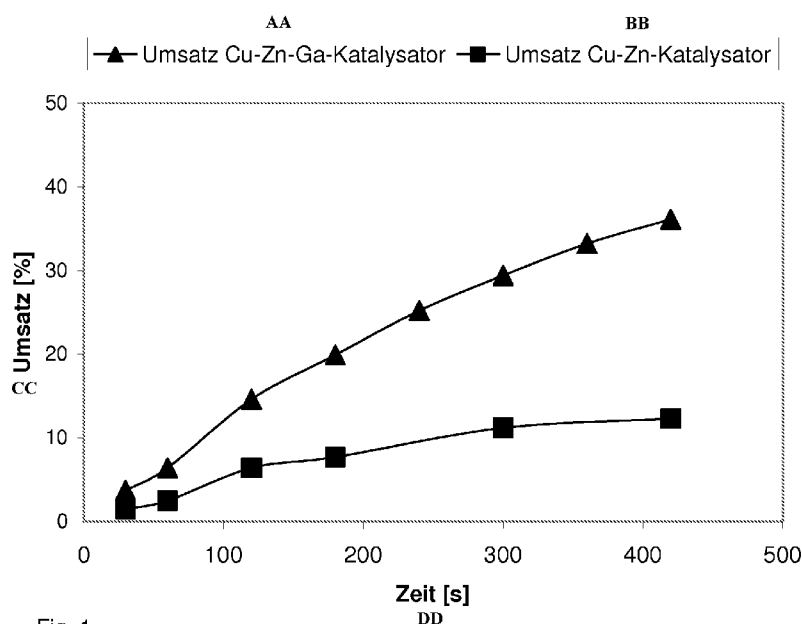
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST FOR HYDROGENATING AQUEOUS MULTIVALENT ALCOHOL SOLUTIONS

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR ZUR HYDRIERUNG VON WÄSSRIGEN MEHRWERTIGEN ALKOHOLLÖSUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a catalyst for hydrogenating glycerol to form 1,2-propanediol. Water resistance was achieved by the use of gallium in the catalyst. Aqueous glycerol solutions can now be hydrogenated to form 1,2-propanediol without prior drying.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Hydrierung von Glycerol zu 1,2-Propandiol. Durch die Verwendung von Gallium im Katalysator konnte eine Wasserbeständigkeit erreicht werden. Es können jetzt wässrige Glycerollösungen ohne vorherige Trocknung zu 1,2-Propandiol hydriert werden.

WO 2011/128367 A1

WO 2011/128367 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Patentanmeldung

TITEL

Katalysator zur Hydrierung von wässrigen mehrwertigen Alkohollösungen

5 [Beschreibung und Einleitung des allgemeinen Gebietes der Erfindung]

Die vorliegende Erfindung betrifft einen wasserstabilen Katalysator zur Hydrierung von mehrwertigen Alkoholen.

[Stand der Technik]

10

DE 4442124 beschreibt die katalytische Hydrierung von Glycerol mit einem Wassergehalt von bis zu 20 Gew.-% zu Propylenglykol in einer Ausbeute von 92%, als Nebenprodukte werden n-Propanol und niedrigere Alkohole erhalten. Die vollständige Umsetzung von Glycerol wird durch die Verwendung eines gemischten Katalysators aus den Metallen Kobalt, Kupfer, Mangan und Molybdän erreicht. Die Reaktionsbedingungen liegen in einem Druck- und Temperaturbereich von 100 bis 700 bar und 180 bis 270 °C. Bevorzugte Hydrierbedingungen sind 200 bis 325 bar und 200 bis 250 °C. Nachteilig ist, dass bei niedrigeren Drücken die Umsetzung des Glycerols unvollständig ist, und sich bei höheren Drücken vermehrt niedrigere Alkohole bilden.

20

WO 2007/010299 offenbart ein Verfahren zur Hydrierung von Glycerol bei 160 °C bis 260 °C und 10 bis 30 bar in Gegenwart eines Katalysators. Dieser Katalysator enthält Mangan, Kupfer und Aluminium.

US 4642394 beschreibt einen Prozess zur katalytischen Hydrierung von Glycerol mit einem Katalysator bestehend aus Wolfram und einem Gruppe VIII-Metall. Die Reaktionsbedingungen liegen im Bereich von 100 psi bis 15000 psi und 75 bis 250 °C. Bevorzugte Prozessbedingungen sind 100 bis 200 °C und 200 bis 10000
5 psi. Die Reaktion wird unter basischen Bedingungen durch die Verwendung von Aminen oder Amiden als Lösungsmittel durchgeführt. Es können auch Metallhydroxide, Metallcarbonate oder quartäre Ammoniumsalze verwendet werden. Das Lösungsmittel wird in einer Konzentration von 5 bis 100 ml pro Gramm Glycerol zugegeben. Zur Stabilisierung und Aktivierung des Katalysators wird Kohlen-
10 monoxid verwendet.

In EP 0523015 wird die Hydrierung von Glycerol an Cu/Zn-Katalysatoren beschrieben, wobei jedoch mit sehr verdünnten wässrigen Lösungen (ca. 30 Gew.-% Glycerolgehalt) gearbeitet wird, welche sich durch das entstehende Reaktionswasser noch weiter verdünnen. Zur Gewinnung von 1,2-Propandiol muss deshalb
15 aus dem Produkt eine große Menge Wasser abdestilliert werden, was einen hohen Energieaufwand bedeutet und das Verfahren nicht wirtschaftlich macht. Außerdem wird das Verfahren bei relativ hohen Drücken von bevorzugt 100-150 bar und hohen Temperaturen von 230-270 °C durchgeführt. Die Umsetzung von Glycerol liegt im Bereich von 8 bis 100% bei einer Selektivität zu Propylenglykol von
20 80 bis 98%, als Nebenprodukte werden Alkohole und Ethylenglykol gebildet.

In DE 4302464 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Glycerol in kontinuierlicher Fahrweise über einem CuO/ZnO-Festbettkatalysator hydriert wird. Bei diesem Verfahren wird eine vollständige Hydrierung von Glycerol bei 200 °C erreicht, als Nebenprodukte werden in geringen Mengen niederwertige Alkohole sowie re-
25 lativ große Mengen (5,4 Gew.-%) von unbekannten Substanzen gebildet. Nachteil

ist ebenfalls der sehr hohe Reaktionsdruck von 250 bar. Bei niedrigeren Drücken (50-150 bar) und höheren Temperaturen (240 °C) werden vermehrt unbekannte Substanzen (25-34 Gew.-%) gebildet, wobei die Selektivität zu 1,2-Propandiol auf 22-31 Gew.-% sinkt.

- 5 In der DE 10 2007 003 188 B3 werden zur Hydrierung von Glycerol Kupfer-Zink-Mangan Katalysatoren eingesetzt. Dieser Katalysator hat den Nachteil, dass Glycerol mit einer hohen Reinheit (95 bis 99 %) eingesetzt werden muss.

Katalysatoren auf Kupfer-Zink-Basis haben den Vorteil, dass diese günstig hergestellt werden können.

Der große Nachteil der Kupfer-Zink-Katalysatoren ist, dass bei wasserhaltigen Edukten die Katalysatoren sehr schnell deaktiviert werden. Damit ist es notwendig die Edukte vorher zu trocknen, was eine zusätzliche Verfahrensstufe bedeutet. Weiterhin kommt es auch durch das entstehende Reaktionswasser zu einer Deaktivierung des Katalysators. Dies ist durch kontinuierliche Abtrennung des Reaktionswassers verhinderbar, was aber einen hohen Aufwand bedeutet.

[Aufgabe]

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

[Lösung der Aufgabe]

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung eines Katalysators, der durch Wasser nicht erheblich deaktiviert wird.

Überraschenderweise konnte durch den Einsatz von Gallium im Katalysator bei der Hydrierung einer wässrigen, mehrwertigen Alkohollösung eine erhebliche Deaktivierung des Katalysators verhindert werden (siehe Fig. 1).

Die Erfindung ist aber nicht nur auf den Einsatz von Gallium beschränkt. So ist ebenfalls Indium, Thallium oder Blei in den angegebenen Bereichen einzusetzen.

Die aufgeführten Elemente können einzeln oder in Kombinationen eingesetzt werden.

Das Gallium oder die Kombination von Elementen wurde in Verbindung mit einem Kupferkatalysator eingesetzt. Der Kupfer-Katalysator ist als Kupfer oder als Kupfer-Legierung ausgeführt. Die Kupferlegierung besteht vorzugsweise aus einer Kupfer-Zink Legierung. Das Verhältnis von Kupfer zu Gallium liegt in einem Bereich von 3:1 bis 1:2.

Der Katalysator wird aus den Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen hergestellt. Als Metallsalze werden zum Beispiel, aber nicht darauf beschränkt, Nitrate, Nitride, Sulfide, Sulfate, Sulfite, Phosphate, Phosphite, Halogene (z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Perchlorate oder organische Anionen wie z.B. Acetat oder Acetylacetonat ausgewählt.

Der Katalysator umfasst Gallium in einem Bereich von 1 ... 50%.

Kupfer wird in einem Bereich von 10 ... 80 % und Zink in einem Bereich von 0 ... 70 % dem Katalysator zugegeben.

Der Katalysator wird bevorzugt in einer vorreduzierten Form eingesetzt.

Die mehrwertige Alkohollösung umfasst bevorzugt eine Glycerollösung. Das Glycerol wird hauptsächlich zu 1,2-Propandiol und Wasser hydriert. Als ein weiteres Nebenprodukt tritt 1,2-Ethandiol auf.

5

Die wässrige mehrwertige Alkohollösung besteht aus 50 bis 90 % Alkohol. Durch den Einsatz des Katalysators entfällt die Trocknung des Alkohols. Damit ist keine nachteilige Trocknung auf 95 oder 99 % Alkohol notwendig. Weiterhin führt das entstehende Reaktionswasser nicht mehr zu einer erheblichen Deaktivierung des

10 Katalysators. Entsprechend ist eine Abtrennung des entstehenden Reaktionswassers nicht mehr notwendig.

So konnte bei einer 50 %-igen wässrigen mehrwertigen Alkohollösung die Aktivität des galliumhaltigen Katalysators im Vergleich zum deaktivierten Kupfer-Zink-Katalysator gezeigt werden (siehe Fig. 1).

15 Der galliumhaltige, wasserstabile Katalysator ist besonders zur Wiederaufarbeitung (Recycling) geeignet. Während Kupfer-Zink-Katalysatoren nach dem Recycling einen erheblichen Aktivitätsverlust aufweisen (bis zu 30%) wurden bei galliumhaltigen Katalysatoren keine nennenswerten Aktivitätsverluste (0 bis 5%) festgestellt. Diese Katalysatoren sind besonders für kontinuierliche Verfahren geeignet.
20 net.

Die Verfahrensführung ist durch den Katalysator wesentlich verbessert worden. Eine Trocknung des eingesetzten mehrwertigen Alkohols z.B. Glycerol ist nicht mehr notwendig. Entsprechend kann der Trocknungsschritt eingespart werden.

25

[Ausführungsbeispiele]

Präparation des Katalysators

Zunächst werden 4,85 g (20,9 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, 12,20 g (41 mmol)
5 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 2,68 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ in 300 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu 300 ml destilliertes Wasser bei 70°C zugetropft. Der pH-Wert wird dabei durch gleichzeitiges Zutropfen von ca. 200 ml einer 0,38 M Na_2CO_3 -Lösung konstant auf 7 gehalten. Der hellblaue Niederschlag wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird 3 h bei 400°C im
10 Luftstrom (100 ml/min) kalziniert (Aufheizrate: 2 °C/min).

Falls der Katalysator vor der Reaktion reduziert wird, so erfolgt dies für 2 h im Wasserstoffstrom (100 ml/min) bei 260 °C (Aufheizrate: 2 °C/min).

Man erhält einen Katalysator mit 29% Kupfer, 58% Zink und 13% Gallium.

Beim Einsatz von 8,5 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, 5,6 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 5,2 g
15 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ erhält man einen Katalysator mit 50% Kupfer, 26% Zink und 24 % Gallium.

Beim Einsatz von 8,5 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, 5,6 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 5,2 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ erhält man einen Katalysator mit 50% Kupfer, 26% Zink und 24 % Gallium.

20 Beim Einsatz von 10,7 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, 1,9 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 3,6 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ erhält man einen Katalysator mit 71% Kupfer, 10% Zink und 19 % Gallium.

Beim Einsatz von 4,85 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und 2,68 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ erhält man einen Katalysator mit 70% Kupfer und 30 % Gallium.

Beim Einsatz von 5,7 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und 7,5 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ erhält man einen Katalysator mit 49% Kupfer und 51 % Gallium.

Beim Einsatz von 2,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und 6,4 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ erhält man einen Katalysator mit 32% Kupfer und 67 % Gallium.

5

Die Präparation des Cu-Zn-Katalysators ohne Gallium erfolgt analog der Präparation des Cu-Zn-Ga-Katalysators.

10 Zum Recycling des Katalysators wird dieser vom Reaktionsgemisch durch Filtration abgetrennt, mit 500 ml Wasser gewaschen und über Nacht bei 50 °C getrocknet.

Hydrierungsdurchführung

15 In einem Autoklav werden 177 g einer wässrigen 90 %-igen Glycerollösung und 3 g Menge an vorreduziertem Katalysator mit 29 % Kupfer, 58 % Zink und 13 % Gallium vorgelegt. Es wird ein Wasserstoffdruck von 30 bar eingestellt und der Reaktor auf die Reaktionstemperatur 220 °C aufgeheizt. Ist diese erreicht, wird ein Wasserstoffdruck von 50 bar eingestellt und über den Reaktionsverlauf durch Zugabe von Wasserstoff gehalten. Nach 7 Stunden wurde ein 96 %-iger Umsatz erhalten. Mit einer Selektivität von 81 % ist 1,2-Propandiol entstanden.

20

Bei Verwendung einer wässrigen 70 %-igen Glycerollösung und 12 g Katalysator mit 70 % Kupfer und 30 % Gallium wurde bei 220 °C und 7 Stunden ein 89 %-iger Umsatz erreicht.

25

Vergleichsexperiment mit 50 %-iger Glycollösung:

Bei Verwendung einer wässrigen 50 %-igen Glycerollösung und 3 g Katalysator mit 66 % Kupfer und 34 % Zink wurde bei 220 °C und 7 Stunden nur ein 12 %-iger Umsatz erreicht.

- 5 Bei Verwendung einer wässrigen 50 %-igen Glycerollösung und 3 g Katalysator mit 29% Kupfer, 58% Zink und 13% Gallium wurde bei 220 °C und 7 Stunden ein 36 %-iger Umsatz erreicht.

[Abbildungsverzeichnis]

10

Fig1. Einfluss des Zusatzes von Gallium. Reaktionsbedingungen: 2,8 g Katalysator, 177 g 50 %-ige wässrige Glycerollösung, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h, Dreieck: Kupfer-Zink-Gallium-Katalysator; Rechteck: Kupfer-Zink-Katalysator ohne Gallium

[Ansprüche]

1. Katalysator zur Hydrierung von Alkohol dadurch gekennzeichnet dass ein Katalysatorbestandteil Gallium umfasst.
- 5 2. Katalysator nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet dass der Katalysator
10 ... 80 % Kupfer,
1 ... 50% Gallium
umfasst.
- 10 3. Katalysator nach Ansprüchen 1 bis 2 dadurch gekennzeichnet dass der Katalysator
10 ... 80 % Kupfer,
0 ... 70 % Zink
1 ... 50% Gallium
15 umfasst.
4. Katalysator nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet dass der Alkohol
Glycerol umfasst.
- 20 5. Verfahren zur Hydrierung von Alkohol dadurch gekennzeichnet dass zur Hydrierung eine wässrige Alkohollösung und ein Katalysator, der Gallium umfasst, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet dass die zur Hydrierung
25 eingesetzte wässrige Alkohollösung Glycerol umfasst.

[Zeichnungen]

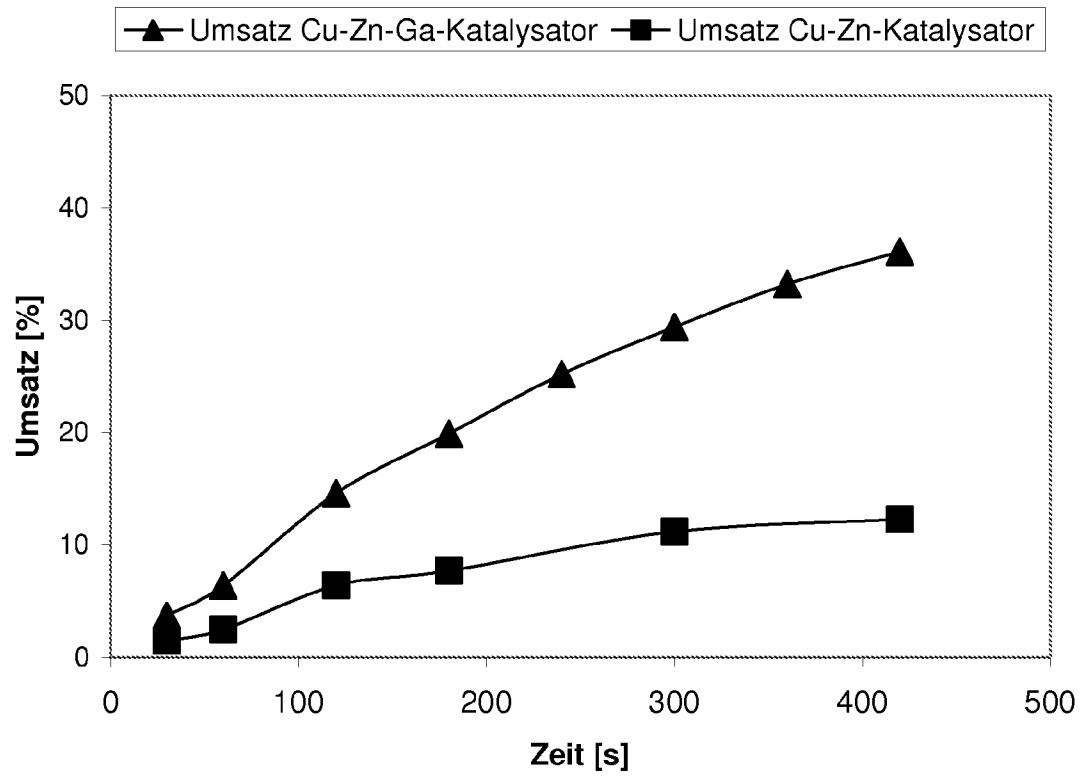


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/055796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/06 B01J23/08 B01J23/62 B01J23/72 C07C29/60
B01J23/825

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 B01J

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)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MARIA LACHOWSKA, JERZY SKRZYPEK: "Ga, Mn and Mg promoted copper/zinc/zirconia - catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol", STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, vol. 153, 2004, - 2004, pages 173-176, XP001525586, DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80241-6 the whole document	1-4
X	----- CN 101 085 719 A (SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID CO [CN]) 12 December 2007 (2007-12-12) claims 1, 2 examples 2, 5, 8-16 -----	1-6



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

29 June 2011

Date of mailing of the international search report

06/07/2011

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

Kyriopoulos, Aliko

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/055796

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101085719	A	12-12-2007	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/055796

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J23/06 B01J23/08 B01J23/62 B01J23/72 C07C29/60
B01J23/825

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C B01J

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MARIA LACHOWSKA, JERZY SKRZYPEK: "Ga, Mn and Mg promoted copper/zinc/zirconia - catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol", STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, Bd. 153, 2004, - 2004, Seiten 173-176, XP001525586, DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80241-6 das ganze Dokument	1-4
X	----- CN 101 085 719 A (SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID CO [CN]) 12. Dezember 2007 (2007-12-12) Ansprüche 1, 2 Beispiele 2, 5, 8-16 -----	1-6



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

29. Juni 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2011

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

Kyriopoulos, Aliko

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2011/055796

CN 101085719	A	12-12-2007	KEINE
--------------	---	------------	-------