

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
4. August 2016 (04.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/120169 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 51/23 (2006.01) *C07C 53/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/051348
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. Januar 2016 (22.01.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
15152518.5 26. Januar 2015 (26.01.2015) EP
- (71) Anmelder: **JBACH GMBH** [DE/DE]; Tannenstr. 8,
96120 Bischberg (DE).
- (72) Erfinder: **JBACH, Hermann Wolf**; Tannenstr. 8, 96120
Bischberg (DE).
- (74) Anwälte: **EHNIS, Tobias** et al.; Marie-Curie-Str. 1, 91052
Erlangen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

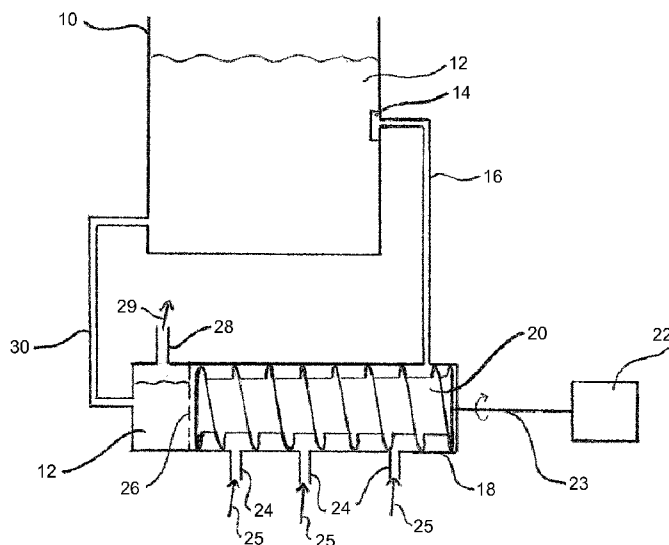
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC GENERATION OF FORMIC ACID AT AN OXYGEN PARTIAL PRESSURE BELOW
1 BAR AND REGENERATION OF THE CATALYST USED THEREFOR

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN ERZEUGUNG VON AMEISENSÄURE BEI EINEM
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK UNTER 1 BAR UND REGENERATION DES DABEI EINGESETZTEN KATALYSATORS

Fig. 1



solution (12) is fed back to the rest of the liquid solution (12).

(57) Zusammenfassung:

(57) Abstract: The invention relates to a method for the catalytic generation of formic acid at an oxygen partial pressure below 1 bar and regeneration of the catalyst used therefor, wherein a polyoxometalate-ion, serving as a catalyst, of general formula $[PMo_xV_yO_{40}]^{n-}$ at a temperature above 70°C and below 120°C is brought into contact with an alpha-hydroxy aldehyde, an alpha-hydroxycarboxylic acid, a carbohydrate, a glycoside or a polymer containing a carbon chain with at least one OH-group joined to the carbon chain repeatedly as a substituent and/or with an O-, N- or S-atom contained repeatedly in the carbon chain, in a liquid solution (12) in a vessel (10), wherein $6 \leq x \leq 11$ and $1 \leq y \leq 6$ and $3 < n < 10$ and $x + y = 12$, wherein n, x and y are whole numbers, wherein the catalyst reduced in this way is converted back to its starting state by means of oxidation, wherein the contacting is carried out in the vessel (10) at an oxygen partial pressure below 1 bar, wherein, for the oxidation of the catalyst, a portion of the liquid solution (12) is discharged from the vessel (10), supplied with oxygen or a gas mixture containing oxygen at an oxygen partial pressure of 1 to 500 bar, and subsequently fed back to the rest of the liquid solution (12), wherein the oxygen partial pressure in the vessel is constantly maintained below 1 bar, wherein the oxygen partial pressure of 1 to 500 bar being applied to the portion of the liquid solution (12) is reduced to below 5 bar, before the portion of the liquid

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Ameisensäure bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar und Regeneration des dabei eingesetzten Katalysators, wobei ein als Katalysator dienendes Polyoxometallat-Ion der allgemeinen Formel $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{n-}$ bei einer Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C mit einem alpha-Hydroxyaldehyd, einer alpha-Hydroxycarbonsäure, einem Kohlenhydrat, einem Glycosid oder einem eine Kohlenstoffkette enthaltenden Polymer mit mindestens einer wiederholt als Substituent an die Kohlenstoffkette gebundene OH-Gruppe und/oder mit einem wiederholt in der Kohlenstoffkette enthaltenen O-, N- oder S-Atom in einer flüssigen Lösung (12) in einem Gefäß (10) in Kontakt gebracht wird, wobei $6 \leq x \leq 11$ und $1 \leq y \leq 6$ und $3 < n < 10$ und $x + y = 12$, wobei n, x und y jeweils eine ganze Zahl ist, wobei der dabei reduzierte Katalysator durch Oxidation wieder in seinen Ausgangszustand versetzt wird, wobei das Inkontaktbringen in dem Gefäß (10) bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar erfolgt, wobei zur Oxidation des Katalysators ein Teil der flüssigen Lösung (12) aus dem Gefäß (10) ausgeleitet, mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar beaufschlagt und anschließend wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird, wobei der Sauerstoffpartialdruck in dem Gefäß stets unter 1 bar gehalten wird, wobei der den Teil der flüssigen Lösung (12) beaufschlagende Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar auf unter 5 bar herabgesetzt wird, bevor der Teil der flüssigen Lösung (12) wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird.

Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Ameisensäure bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar und Regeneration des dabei eingesetzten Katalysators

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Ameisensäure und Regeneration des dabei eingesetzten Katalysators. Ein derartiges Verfahren ist aus der EP 2 473 467 B1 bekannt. Dabei wird ein als Katalysator dienendes Polyoxometallat-Ion der allgemeinen Formel $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{5-}$ bei einer Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C mit einem alpha-Hydroxyaldehyd, einer alpha-Hydroxycarbonsäure, einem Kohlenhydrat oder einem Glycosid in einer flüssigen Lösung in einem Gefäß in Kontakt gebracht, wobei $6 < x < 11$ und $1 < y < 6$ und $x + y = 12$, wobei x und y jeweils eine ganze Zahl ist. Der dabei reduzierte Katalysator wird durch Oxidation wieder in seinen Ausgangszustand versetzt.

15

- Gemäß der EP 2 473 467 B1 ist es vorteilhaft, wenn das Inkontaktbringen unter einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar erfolgt. Je höher der Sauerstoffpartialdruck ist, desto schneller erfolgt die Oxidation des bei dem Verfahren reduzierten Katalysators. Es hat sich nun jedoch gezeigt, dass zur Durchführung des Verfahrens eingesetzte Druckgefäße aus Stahl bei der Durchführung des Verfahrens stark korrodieren. Um dies zu vermeiden, können hochkorrosionsbeständige, jedoch verhältnismäßig teure Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen, wie z. B. das sogenannte "Hastelloy C" der Firma Haynes International, Inc., Kokomo, USA, verwendet werden. Wenn das Gefäß aus einer solchen Legierung hergestellt wird, wird dadurch die Durchführung des Verfahrens verhältnismäßig teuer. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine kostengünstigere Möglichkeit zur Durchführung des Verfahrens anzugeben.

25

- Die Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen ergeben sich aus den Merkmalen der Patentansprüche 2 bis 15.

30

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Ameisensäure bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar und der Regeneration des dabei eingesetzten Katalysators vorgesehen, wobei ein als Katalysator dienendes Polyoxyometallat-Ion der allgemeinen Formel $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{n-}$ bei einer Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C mit einem alpha-Hydroxyaldehyd, einer alpha-Hydroxycarbonsäure, einem Kohlenhydrat, einem Glycosid oder einem eine Kohlenstoffkette enthaltenden Polymer mit mindestens einer wiederholt als Substituent an die Kohlenstoffkette gebundenen OH-Gruppe und/oder mit einem wiederholt in der Kohlenstoffkette enthaltenen O-, N- oder S-Atom in einer flüssigen Lösung in einem Gefäß in Kontakt gebracht wird, wobei $6 \leq x \leq 11$ und $1 \leq y \leq 6$ und $3 < n < 10$ und $x + y = 12$, wobei n, x und y jeweils eine ganze Zahl ist. Bei einer Ausgestaltung des Verfahrens ist $n = 3 + y$. Die Ladung kann in Abhängigkeit von den Bedingungen in dem Reaktionsgemisch, wie z. B. dem pH-Wert, auch andere Werte von 4 bis 9 annehmen.

Der bei der Reaktion zur Bildung der Ameisensäure reduzierte Katalysator wird durch Oxidation wieder in seinen Ausgangszustand versetzt. Im Sinne der Erfindung wird unter einem Katalysator also auch ein Stoff verstanden, der während des Verfahrens durch Reduktion verändert und durch Oxidation wieder in seinen Ausgangszustand versetzt wird. Das Inkontaktbringen in dem Gefäß erfolgt bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar. Zur Oxidation des Katalysators wird ein Teil der flüssigen Lösung aus dem Gefäß ausgeleitet, mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar, insbesondere 5 bis 500 bar, insbesondere 10 bis 500 bar, beaufschlagt und anschließend wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt. Dabei wird der Sauerstoffpartialdruck in dem Gefäß stets unter 1 bar gehalten. Dazu wird der den Teil der flüssigen Lösung beaufschlagende Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar auf einen Wert unter 5 bar, insbesondere unter 1 bar, herabgesetzt bevor der Teil der flüssigen Lösung wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt wird.

Es ist möglich, dass der unter einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als 5 bar, insbesondere weniger als 1 bar, stehende Teil der flüssigen Lösung unter einem Druck wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt wird, der über dem Druck liegt, unter dem der Rest der flüssigen Lösung steht. Dabei entgast der zugeführte
5 Teil der flüssigen Lösung wegen des geringeren Drucks, mit dem der Rest der flüssigen Lösung beaufschlagt ist. Um zu verhindern, dass es zu einem Druckanstieg auf 1 bar oder darüber kommt, muss das aus der Flüssigkeit austretende Gas in ausreichender Menge aus dem Gefäß entweichen können. Das Zuführen des gegenüber dem Rest der flüssigen Lösung unter einem höheren Druck stehenden
10 Teils der flüssigen Lösung unter diesem Druck zum Rest der flüssigen Lösung kann wegen der Druckdifferenz zwischen dem Teil und dem Rest der flüssigen Lösung auch als ein Einstromen des Teils in den Rest der flüssigen Lösung gestaltet und zu einer Durchmischung der flüssigen Lösung genutzt werden. Das Einstromen kann über entsprechend gestaltete, insbesondere in der Strömungs-
15 richtung und/oder in ihrem Auslassdurchmesser variierbare, Düsen erfolgen. Durch Veränderung des Auslassdurchmessers kann die Ausströmgeschwindigkeit des Teils der flüssigen Lösung aus der Düse verändert werden.

Bei dem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch kann es sich beispielsweise um Luft
20 handeln. Das Gasgemisch kann mehr als 10 Vol.-% Sauerstoff enthalten. Das Beaufschlagen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch kann z. B. durch Einblasen des Sauerstoffs oder des Gasgemischs in den Teil der flüssigen Lösung erfolgen.

Die Lösung kann ein Lösemittel umfassen. Das Vorsehen eines Lösemittels ist
25 nicht erforderlich, wenn das alpha-Hydroxyaldehyd, die alpha-Hydroxycarbonsäure, das Kohlenhydrat, das Glycosid oder das Polymer bereits in flüssiger Form vorliegt. Unter einem alpha-Hydroxyaldehyd wird jedes Molekül verstanden, bei welchem eine OH-Gruppe direkt an einem C-Atom gebunden ist, wobei an dem C-Atom auch direkt das C-Atom einer Aldehyd-Gruppe gebunden ist. Unter einer
30 alpha-Hydroxycarbonsäure wird jedes Molekül verstanden, bei welchem eine OH-Gruppe direkt an einem C-Atom gebunden ist, wobei an dem C-Atom auch direkt das C-Atom einer Carboxy-Gruppe gebunden ist. Unter einem alpha-Hydroxy-

aldehyd und unter einer alpha-Hydroxycarbonsäure kann auch jede Substanz verstanden werden, welche ein alpha-Hydroxyaldehyd oder eine alpha-Hydroxycarbonsäure enthält.

- 5 Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben erkannt, dass die Korrosion eines zur Durchführung des aus der EP 2 473 467 B1 bekannten Verfahrens eingesetzten Gefäßes aus Stahl durch das Zusammenwirken des erhöhten Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C stark gefördert wird. Sie haben weiterhin erkannt, dass es für die effektive Oxidation des
- 10 reduzierten Katalysators nicht erforderlich ist, dass die Beaufschlagung mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltendem Gasgemisch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar bei einer Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C erfolgt.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, den Teil der flüssigen Lösung abzukühlen und dann dem erhöhten Sauerstoffpartialdruck auszusetzen, so dass dadurch ein den Teil der flüssigen Lösung beim Beaufschlagen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch kontaktierendes weiteres Gefäß keiner stark erhöhten Korrosion unterliegt. Alternativ kann auf das Abkühlen auch verzichtet werden und nur
- 20 ein verhältnismäßig kleines weiteres Gefäß zur Beaufschlagung mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch genutzt werden. Die verhältnismäßig hohen Kosten für ein hochkorrosionsbeständiges Material fallen für das verhältnismäßig kleine weitere Gefäß nicht so sehr ins Gewicht wie bei einer Bereitstellung des verhältnismäßig großen Gefäßes, in dem die katalytische Umsetzung mit dem alpha-
- 25 Hydroxyaldehyd, der alpha-Hydroxycarbonsäure, dem Kohlenhydrat oder dem Glycosid erfolgt, aus einem solchen hochkorrosionsbeständigen Material. Das Gefäß, in dem die katalytische Umsetzung erfolgt, kann aus einem sehr günstigen Material hergestellt werden. Es kann sogar nach oben hin offen sein, weil die katalytische Umsetzung auch bei Atmosphärendruck erfolgen kann. Eine Druckbe-
- 30 ständigkeit des Gefäßes ist nicht erforderlich.

Zur Zurückhaltung von in der Flüssigkeit verteilten Feststoffen kann beim Ausleiten des Teils der flüssigen Lösung aus dem Gefäß ein Filter vorgesehen sein. Ein solcher Filter kann verhindern, dass Feststoffe in den in Strömungsrichtung nachgelagerten Teil der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gelangen und
5 dort beispielsweise Ventile oder sonstige Teile der Vorrichtung zusetzen oder sonst in ihrer Funktion beeinträchtigen.

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt das alpha-Hydroxyaldehyd, die alpha-Hydroxycarbonsäure, das Kohlenhydrat, das Glycosid
10 oder das Polymer in der flüssigen Lösung in Form von darin verteilten Feststoffen vor. Die Feststoffe können fein verteilt oder grob verteilt in der flüssigen Lösung vorliegen.

Bei dem Polymer kann es sich um ein Polyester, ein Polyamin oder ein Polyamid, insbesondere Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon), handeln. Das Polymer
15 kann ein Polymer ohne Weichmacher sein. Weichmacher können die Aktivität des Katalysators negativ beeinflussen.

Alpha-Hydroxyaldehyde, alpha-Hydroxycarbonsäuren, Kohlenhydrate und
20 Glycoside kommen in einer großen Zahl nachwachsender Rohstoffe, wie beispielsweise Stärke, Zellulose oder Hemizellulose vor. Stärke, Zellulose und Hemizellulose fallen in großen Mengen als Produkt aus Ackerpflanzen oder beim industriellen Holzaufschluss, beispielsweise zur Papierherstellung an.

Bei dem alpha-Hydroxyaldehyd, der alpha-Hydroxycarbonsäure, dem Kohlenhydrat oder dem Glycosid kann es sich um ein Monosaccharid, insbesondere einer Aldose, Disaccharid, Oligosaccharid oder Polysaccharid, Stärke, Zellulose, Hemizellulose, Glucose, Saccharose, Xylose, Zellobiose, Xylan, ein
25 Heterooligosaccharid, ein Heteropolysaccharid, Glycolsäure oder Milchsäure oder einen das alpha-Hydroxyaldehyd, die alpha-Hydroxycarbonsäure, das Kohlenhydrat oder das Glycosid enthaltenden Reststoffen oder, insbesondere nachwachsenden, insbesondere unbehandelten, Rohstoff handeln. Unbehandelt be-
30

deutet dabei, dass der Rohstoff zuvor nicht chemisch aufgeschlossen worden ist. Bei dem Reststoff oder dem nachwachsenden Rohstoff kann es sich um eine Pflanze, einen Pilz oder Bakterien oder Bestandteile von Pflanzen, Pilzen oder Bakterien, Holz, insbesondere in Form von Holzmehl oder Holzspänen, Papier, insbesondere Altpapier, Algen, Cyanobakterien oder Silage handeln. Das alpha-Hydroxyaldehyd, die alpha-Hydroxycarbonsäure, das Kohlenhydrat oder das Glycosid kann auch ein Gemisch aus mindestens zwei der genannten Substanzen umfassen oder aus mindestens einer der genannten Substanzen oder dem Gemisch entstanden sein, wie dies z. B. bei Braunkohle oder Torf der Fall ist.

10

Viele der genannten Rohstoffe fallen als Nebenprodukte, beispielsweise bei der Papierherstellung oder Holzverarbeitung an. Sie stehen damit als günstiger Ausgangsstoff für das erfindungsgemäße Verfahren zur Verfügung. Das erfindungsgemäße Verfahren kann dadurch sehr kostengünstig durchgeführt werden. Dazu trägt auch die Oxidation des bei der katalysierten Reaktion reduzierten Katalysators (= Reoxidation) bei, die eine sehr lange Verwendung des Katalysators erlaubt.

15

20

Das Inkontaktbringen in dem Gefäß kann bei Atmosphärendruck erfolgen, wobei der Gasdruck in dem Gefäß stets bei Atmosphärendruck gehalten wird. Dadurch kann das Gefäß sehr kostengünstig bereitgestellt werden, weil es keinem erhöhten Druck standhalten muss. Es kann sich dabei beispielsweise um ein Kunststoffgefäß handeln, welches der Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C standhält. Die oben genannten Korrosionsprobleme treten bei einem solchen Kunststoffgefäß nicht auf. Unter Atmosphärendruck wird dabei derjenige Luftdruck verstanden, der jeweils bei Durchführung des Verfahrens in der Umgebung des Gefäßes außerhalb eines Gebäudes auf derselben Höhe über dem Meeresspiegel, auf welcher das Verfahren durchgeführt wird, herrscht.

25

30

In dem Gefäß kann die Lösung bei einem Sauerstoffpartialdruck von unter 1 bar, insbesondere bei Atmosphärendruck, über Stunden, Tage oder sogar Wochen umgesetzt werden. Es ist nicht erforderlich die Kontaktzeit mit dem Gefäß zeitlich zu limitieren, um eine Korrosion des Gefäßes zu vermeiden.

Um den Gasdruck in dem Gefäß stets bei Atmosphärendruck zu halten kann das Gefäß eine nach außen führende Öffnung aufweisen, beispielsweise indem es nach oben hin einfach offen ist. Um zu verhindern, dass bei einem solchen Gefäß auch entstandene Ameisensäure dampfförmig durch diese Öffnung entweicht, kann das Gefäß an der Öffnung eine Kondensationsvorrichtung aufweisen, an der entstandener Ameisensäuredampf kondensieren kann, so dass ein dadurch entstandenes Kondensat in das Gefäß zurückfließen oder zurücktropfen kann.

- 10 Die Oxidation des Katalysators in dem Teil der flüssigen Lösung kann innerhalb von wenigen Minuten oder sogar Sekunden erfolgen. Beispielsweise ist es möglich, den Teil der flüssigen Lösung höchstens 10 Minuten, insbesondere höchstens 5 Minuten, insbesondere höchstens 2 Minuten, insbesondere höchstens 1 Minute, insbesondere höchstens 40 Sekunden, insbesondere höchstens 30 Sekunden, insbesondere höchstens 20 Sekunden, insbesondere höchstens 10 Sekunden, insbesondere höchstens 5 Sekunden, mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar zu beaufschlagen.

- Der Teil der flüssigen Lösung kann kontinuierlich oder in, insbesondere regelmäßigen, Intervallen aus dem Gefäß ausgeleitet, bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar oxidiert und anschließend wieder dem Rest der flüssigen Lösung kontinuierlich oder in, insbesondere regelmäßigen, Intervallen zugeführt werden. Auch das Oxidieren kann kontinuierlich oder in, insbesondere regelmäßigen, Intervallen durchgeführt werden. Dies ermöglicht es, den in dem Gefäß enthaltenen Katalysator während des gesamten Verfahrens in ausreichender Menge in oxidiertem und damit zur Umsetzung des alpha-Hydroxyaldehyds, der alpha-Hydroxycarbonsäure, des Kohlenhydrats, des Glycosids oder des Polymers geeigneter Form bereitzustellen, ohne dass dazu eine allzu große Menge des verhältnismäßig teuren Katalysators eingesetzt werden muss. Zum Durchführen des Oxidierens in Intervallen ist es beispielsweise möglich, den Teil der flüssigen Lösung in ein weiteres Gefäß einzuleiten, dort den Sauerstoff oder das Gasgemisch in den Teil der flüssigen Lösung einzublasen und den Teil der flüssigen Lösung

dann, beispielsweise mittels einer hydraulischen Presse, mit einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar für bis zu 5 Minuten zu beaufschlagen. Anschließend kann der Teil der flüssigen Lösung nach Druckentlastung aus dem weiteren Gefäß ausgeleitet und wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt werden.

5

Auch das gesamte Verfahren kann kontinuierlich oder in, insbesondere regelmäßigen, Intervallen, durchgeführt werden. Dazu kann beispielsweise kontinuierlich oder in, insbesondere regelmäßigen, Intervallen ein weiterer Teil der flüssigen Lösung aus dem Gefäß ausgeleitet, darin enthaltene Ameisensäure, beispielsweise
10 in Form eines Formiats, abgesondert und der verbleibende Teil der flüssigen Lösung wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt werden. Ein dazu geeignetes Verfahren ist beispielsweise in der bisher unveröffentlichten internationalen Patentanmeldung PCT/EP2014/074930 beschrieben.

- 15 Bei einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Teil der flüssigen Lösung vor dem Beaufschlagen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch abgekühlt und dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar bei einer Temperatur von höchstens 95°C, insbesondere höchstens 85°C, insbesondere höchstens 75°C, insbesondere höchstens 65°C, insbesondere höchstens 55°C,
20 insbesondere höchstens 45°C, insbesondere höchstens 35°C, insbesondere höchstens 25°C, ausgesetzt. Je weiter der Teil der flüssigen Lösung abgekühlt wird und je niedriger die Temperatur ist, bei der der Teil der flüssigen Lösung dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar ausgesetzt wird, desto geringer sind die Anforderungen an das Material eines weiteren Gefäßes, in dem die Beaufschlagung mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch erfolgt, im Hinblick auf dessen
25 Korrosionsbeständigkeit. Das Abkühlen kann mittels eines Wärmetauschers erfolgen, welcher es ermöglicht, die dem Teil der flüssigen Lösung entzogene Wärme dem Teil der flüssigen Lösung zuzuführen, bevor dieser wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt wird. Dies kann beispielsweise mit Hilfe einer Wärmepumpe erfolgen.
30

Der Teil der flüssigen Lösung kann mittels mindestens einer Pumpe, insbesondere einer Dickstoffpumpe, gefördert werden. Das Fördern kann vor und/oder nach der Beaufschlagung mit dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar erfolgen. Eine Dickstoffpumpe ermöglicht es, den Teil der flüssigen Lösung zu fördern, ohne
5 dass in der flüssigen Lösung verteilte Feststoffe herausgefiltert werden müssen.

Der Teil der flüssigen Lösung kann dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar in einem weiteren Gefäß ausgesetzt werden. Das weitere Gefäß kann dazu verhältnismäßig klein ausgelegt sein. Um den Teil der flüssigen Lösung dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar auszusetzen ist beispielsweise ein aus der EP
10 0090128 A1 bekanntes Verfahren zur Begasung von Flüssigkeit geeignet. Eine andere Möglichkeit der Begasung besteht beispielsweise darin, den Teil der flüssigen Lösung über eine verhältnismäßig große von der Lösung zu benetzende Oberfläche fließen zu lassen und dabei dem Sauerstoff oder dem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch beim Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar auszusetzen. Der Sauerstoff oder das Sauerstoff enthaltende Gasgemisch können dabei im
15 Gegenstrom zur Lösung strömen.

Der den Teil der flüssigen Lösung beaufschlagende Sauerstoffpartialdruck von 1
20 bis 500 bar kann auf unter 1 bar, insbesondere auf den bei Atmosphärendruck vorliegenden Sauerstoffpartialdruck, herabgesetzt werden, bevor der Teil der flüssigen Lösung wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt wird.

Bei einer Ausgestaltung des Verfahrens wird der Sauerstoff oder das Gasgemisch dem Teil der flüssigen Lösung zugeführt, das weitere Gefäß ist ein Gehäuse eines
25 Schneckenverdichters und der Sauerstoffpartialdruck wird dadurch aufgebaut, dass der Teil der flüssigen Lösung zusammen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch mittels des Schneckenverdichters verdichtet wird. Der Sauerstoff oder das Gasgemisch können dabei in dem Teil der flüssigen Lösung in Form von
30 Gasblasen enthalten sein. Bei einem Schneckenverdichter handelt es sich um eine Vorrichtung, bei der beispielsweise eine in einem Gehäuse sich drehende Förderschnecke die flüssige Lösung gegen einen im Durchlass begrenzten Auslass

presst und dadurch einen Druck auf die Lösung ausübt. Statt einer Förderschnecke können auch zwei ineinandergreifende Förderschnecken in einem Gehäuse vorgesehen sein. Der Schneckenverdichter kann dabei auch die Funktion der Pumpe oder der Dickstoffpumpe erfüllen. Bei einer Ausgestaltung kann der

- 5 Schneckenverdichter zusätzlich mit einer Zerkleinerungsvorrichtung – ähnlich wie bei einem Fleischwolf – ausgestattet sein. Als Zerkleinerungsvorrichtung kann beispielsweise direkt hinter dem Auslass ein rotierendes Messer vorgesehen sein, welches ggf. in dem Teil der flüssigen Lösung enthaltene Feststoffe zerkleinert, wenn sie aus dem Auslass heraustreten. Dadurch ist gleichzeitig eine Zerkleinerung und ein Aufschluss von den in der Lösung verteilten Feststoffen möglich. Der
- 10 Schneckenverdichter kann aus einem hochkorrosionsbeständigen Material, wie beispielsweise der oben genannten "Hastelloy C"-Legierung hergestellt sein.

- Bei einer alternativen Ausgestaltung des Verfahrens ist das weitere Gefäß ein Gehäuse eines statischen Mischers, wobei der Sauerstoff oder das Gasgemisch dem
- 15 Teil der flüssigen Lösung zugeführt wird, wobei der Teil der flüssigen Lösung zusammen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch unter dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar durch den statischen Mischer oder zumindest durch einen Teil des statischen Mischer geleitet wird.

20

- Zum Aufbau des Sauerstoffpartialdrucks gibt es dabei verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann der Sauerstoffpartialdruck dadurch aufgebaut werden, dass der Sauerstoff oder das Gasgemisch dem Teil der flüssigen Lösung zugeführt wird und der Teil der flüssigen Lösung dann zusammen mit dem Sauerstoff
- 25 oder dem Gasgemisch mittels einer weiteren oder der Pumpe unter Druck gesetzt und verdichtet wird. Der Sauerstoff oder das Gasgemisch können dabei in dem Teil der flüssigen Lösung in Form von Gasblasen enthalten sein.

- Es ist auch möglich, den Sauerstoff oder das Gasgemisch mittels einer weiteren
- 30 Pumpe unter einen Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar zu setzen und dem Teil der flüssigen Lösung zuzuführen, wobei der Sauerstoffpartialdruck in dem Teil der flüssigen Lösung aufrechterhalten wird oder nur soweit reduziert wird, dass er

noch immer bei 1 bis 500 bar liegt. Der zur Aufrechterhaltung des Sauerstoffpartialdrucks erforderliche Gegendruck in dem Teil der flüssigen Lösung kann mittels der Pumpe oder einer zusätzlichen Pumpe erzeugt werden. Zum Zuführen des Sauerstoffs oder des Gasgemischs kann der Sauerstoff oder das Gasgemisch
5 durch eine oder mehrere Düsen in den Flüssigkeitsstrom des Teils der flüssigen Lösung eingeblasen werden. Die Düse oder die Düsen können dabei in Strömungsrichtung nach der Pumpe oder der zusätzlichen Pumpe zur Erzeugung des Gegendrucks und vor dem statischen Mischer und/oder im Gehäuse des statischen Mixers angeordnet sein. Der Sauerstoff oder das Gasgemisch können
10 dabei in dem Teil der flüssigen Lösung in Form von Gasblasen enthalten sein.

Eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit, mit welcher der Teil der flüssigen Lösung durch den statischen Mischer geleitet wird, hängt dabei vom Aufbau des statischen Mixers ab. Sie ist so zu wählen, dass es in dem statischen Mischer zu
15 einer intensiven Vermischung des Teils der flüssigen Lösung mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch kommt. Üblicherweise wird eine dazu geeignete Strömungsgeschwindigkeit vom Hersteller des statischen Mixers angegeben. Der statische Mischer kann aus einem hochkorrosionsbeständigen Material, wie beispielsweise der oben genannten "Hastelloy C"-Legierung hergestellt sein.

20 Bei oder nach der Herabsetzung des den Teil der flüssigen Lösung beaufschlagenden Sauerstoffpartialdrucks oder nachdem der Teil der flüssigen Lösung wieder dem Rest der flüssigen Lösung zugeführt worden ist kann Gas, welches aus dem Teil der flüssigen Lösung oder der flüssigen Lösung ausgast, aus einer zur
25 Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung entweichen gelassen oder abgeführt werden. Wenn der Teil der flüssigen Lösung dem Rest der flüssigen Lösung in dem Gefäß zugeführt wird, kann das ausgasende Gas in die Atmosphäre entweichen, wenn das Gefäß dazu zur Atmosphäre hin offen ist oder mit einem Überdruckventil verschlossen ist, welches einen Druckanstieg auf 1 bar und darüber
30 verhindert.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es zeigen

5

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung und

10

Fig. 2 eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des Verfahrens geeigneten alternativen Vorrichtung.

Die Figur 1 zeigt ein Gefäß 10 mit darin enthaltender flüssiger Lösung 12. Die flüssige Lösung 12 enthält den Katalysator und ein alpha-Hydroxyaldehyd, eine alpha-Hydroxycarbonsäure, ein Kohlenhydrat, ein Glycosid oder ein eine Kohlenstoffkette enthaltendes Polymer mit mindestens einer wiederholt als Substituent an die Kohlenstoffkette gebundenen OH-Gruppe und/oder mit einem wiederholt in der Kohlenstoffkette enthaltenen O-, N- oder S-Atom. Die flüssige Lösung ist auf eine Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C temperiert. An dem Gefäß 10 ist eine Ableitung 16 mit einem davorgeschalteten Filter 14 zur Ausleitung eines Teils der flüssigen Lösung 12 vorgesehen. Durch die Ableitung 16 gelangt der Teil der flüssigen Lösung 12 in das Gehäuse 18 des Schneckenverdichters. Darin verdichtet die von dem Antrieb 22 über die Antriebswelle 23 angetriebene Verdichterschnecke 20 den in das Gehäuse 18 des Schneckenverdichters eingeleiteten Teil der flüssigen Lösung 12 mit darin über die Luftzufuhrstutzen 24 eingeleiteter Luft 25. Der Teil der flüssigen Lösung 12 wird dabei gegen die Lochmaske 26 gepresst. Dabei baut sich im Schneckenverdichter ein Sauerstoffpartialdruck von deutlich über 1 bar auf. Der Druck ist abhängig vom Widerstand, den die Lochmaske 26 dem Teil der flüssigen Lösung 12 entgegensetzt und der Konzeption des Schneckenverdichters, insbesondere der Steigung der Verdichterschnecke 20 und der Drehzahl, mit welcher die Verdichterschnecke 20 durch den Antrieb 22 gedreht wird. Hinter der Lochmaske 26 sammelt sich der Teil der flüssigen Lösung 12 bei herabgesetztem Sauerstoffpartialdruck an, wobei ausgasendes Gas 29

durch den Entgasungsstutzen 28 entweichen kann. Der Teil der flüssigen Lösung 12 gelangt dann durch die Zuleitung 30 wieder zum Rest der flüssigen Lösung 12 in dem Gefäß 10. Dazu kann der Teil der flüssigen Lösung 12 mittels einer hier nicht dargestellten Pumpe durch die Zuleitung 30 gefördert werden.

5

Figur 2 zeigt ein Gefäß 10 mit darin enthaltender flüssiger Lösung 12. Die flüssige Lösung 12 enthält den Katalysator und ein alpha-Hydroxyaldehyd, eine alpha-Hydroxycarbonsäure, ein Kohlenhydrat, ein Glycosid oder ein eine Kohlenstoffkette enthaltendes Polymer mit mindestens einer wiederholt als Substituent an die Kohlenstoffkette gebundenen OH-Gruppe und/oder mit einem wiederholt in der Kohlenstoffkette enthaltenen O-, N- oder S-Atom. Die flüssige Lösung ist auf eine Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C temperiert. An dem Gefäß 10 ist eine Ableitung 16 mit einem davorgeschalteten Filter 14 zur Ausleitung eines Teils der flüssigen Lösung 12 vorgesehen. Durch die Ableitung 16 gelangt der Teil der flüssigen Lösung 12 in die Pumpe 31 und von dort über die Verbindungsleitung 32 mit erhöhtem Druck in den statischen Mischer 34. Über Luftzufuhrstutzen 24 im Gehäuse 33 des statischen Mixers 34 wird Luft 25 mit einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar in den statischen Mischer 34 eingeleitet und dort mit dem Teil der flüssigen Lösung beim Durchströmen des statischen Mixers 34 vermischt. Durch die Pumpe 31 wird dabei im statischen Mischer 34 ein Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar aufrechterhalten. Der Teil der flüssigen Lösung 12 wird dabei gegen die Lochmaske 26 gepresst. Der Sauerstoffpartialdruck im statischen Mischer 34 ist abhängig vom durch die Pumpe 31 aufgebauten Druck und vom Widerstand, den die Lochmaske 26 dem Teil der flüssigen Lösung 12 entgegensetzt. Hinter der Lochmaske 26 sammelt sich der Teil der flüssigen Lösung 12 bei herabgesetztem Sauerstoffpartialdruck an, wobei ausgasendes Gas 29 durch den Entgasungsstutzen 28 entweichen kann. Der Teil der flüssigen Lösung 12 gelangt dann durch die Zuleitung 30 wieder zum Rest der flüssigen Lösung 12 in dem Gefäß 10. Dazu kann der Teil der flüssigen Lösung 12 mittels einer hier nicht dargestellten Pumpe durch die Zuleitung 30 gefördert werden.

Bezugszeichenliste

	10	Gefäß
	12	flüssige Lösung
5	14	Filter
	16	Ableitung
	18	Gehäuse eines Schneckenverdichters
	20	Verdichterschnecke
	22	Antrieb
10	23	Antriebswelle
	24	Luftzufuhrstutzen
	25	Luft
	26	Lochmaske
	28	Entgasungsstutzen
15	29	Gas
	30	Zuleitung
	31	Pumpe
	32	Verbindungsleitung
	33	Gehäuse eines statischen Mischers
20	34	Statischer Mischer

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Ameisensäure bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar und Regeneration des dabei eingesetzten Katalysators, wobei ein als Katalysator dienendes Polyoxometallat-Ion der allgemeinen Formel $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{n-}$ bei einer Temperatur oberhalb von 70°C und unterhalb von 120°C mit einem alpha-Hydroxyaldehyd, einer alpha-Hydroxycarbonsäure, einem Kohlenhydrat, einem Glycosid oder einem eine Kohlenstoffkette enthaltenden Polymer mit mindestens einer wiederholt als Substituent an die Kohlenstoffkette gebundenen OH-Gruppe und/oder mit einem widerholt in der Kohlenstoffkette enthaltenen O-, N- oder S-Atom in einer flüssigen Lösung (12) in einem Gefäß (10) in Kontakt gebracht wird, wobei $6 \leq x \leq 11$ und $1 \leq y \leq 6$ und $3 < n < 10$ und $x + y = 12$, wobei n, x und y jeweils eine ganze Zahl ist, wobei der dabei reduzierte Katalysator durch Oxidation wieder in seinen Ausgangszustand versetzt wird, wobei das Inkontaktbringen in dem Gefäß (10) bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 1 bar erfolgt, wobei zur Oxidation des Katalysators ein Teil der flüssigen Lösung (12) aus dem Gefäß (10) ausgeleitet, mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar beaufschlagt und anschließend wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird, wobei der Sauerstoffpartialdruck in dem Gefäß stets unter 1 bar gehalten wird, wobei der den Teil der flüssigen Lösung (12) beaufschlagende Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar auf unter 5 bar herabgesetzt wird, bevor der Teil der flüssigen Lösung (12) wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das alpha-Hydroxyaldehyd, die alpha-Hydroxycarbonsäure, das Kohlenhydrat, das Glycosid oder das Polymer in der flüssigen Lösung (12) in Form von darin verteilten Feststoffen vorliegt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer ein Polyester, ein Polyamin oder ein Polyamid, insbesondere Polyhexamethylenadipinsäureamid, ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Inkontaktbringen in dem Gefäß (10) bei Atmosphärendruck erfolgt, wobei der Gasdruck in dem Gefäß stets bei Atmosphärendruck gehalten wird.
- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Teil der flüssigen Lösung (12) kontinuierlich aus dem Gefäß (10) ausgeleitet, bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar oxidiert und anschließend wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) kontinuierlich zugeführt wird.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Oxidieren kontinuierlich durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Teil der flüssigen Lösung (12) vor dem Beaufschlagen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch abgekühlt wird und dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar bei einer Temperatur von höchstens 95°C, höchstens 85°C, höchstens 75°C, höchstens 65°C, höchstens 55°C, höchstens 45°C, höchstens 35°C oder höchstens 25°C ausgesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Teil der flüssigen Lösung (12) mittels mindestens einer Pumpe oder Dickstoffpumpe gefördert wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Teil der flüssigen Lösung (12) dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar in einem weiteren Gefäß ausgesetzt wird.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Sauerstoff oder das Gasgemisch dem Teil der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird, das weitere Gefäß ein Gehäuse (18) eines Schneckenverdichters ist und der Sauerstoffpartialdruck dadurch aufgebaut wird, dass der Teil der flüssigen Lösung (12) zusammen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch mittels des Schneckenverdichters verdichtet wird.
- 25 30

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das weitere Gefäß ein Gehäuse (18) eines statischen Mischers ist, wobei der Sauerstoff oder das Gasgemisch dem Teil der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird, wobei der Teil der flüssigen Lösung (12) zusammen mit dem Sauerstoff oder dem Gasgemisch unter dem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar durch den statischen Mischer oder zumindest durch einen Teil des statischen Mischers geleitet wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Teil der flüssigen Lösung (12) beaufschlagende Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 500 bar auf unter 1 bar oder auf den bei Atmosphärendruck vorliegenden Sauerstoffpartialdruck herabgesetzt wird, bevor der Teil der flüssigen Lösung (12) wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) zugeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei bei oder nach der Herabsetzung des den Teil der flüssigen Lösung (12) beaufschlagenden Sauerstoffpartialdrucks oder nachdem der Teil der flüssigen Lösung (12) wieder dem Rest der flüssigen Lösung (12) zugeführt worden ist Gas (29), welches aus dem Teil der flüssigen Lösung (12) oder der flüssigen Lösung (12) ausgast, aus einer zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung entweichen gelassen oder abgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer ein Polymer ohne Weichmacher ist.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei $n = 3 + y$.

Fig. 1

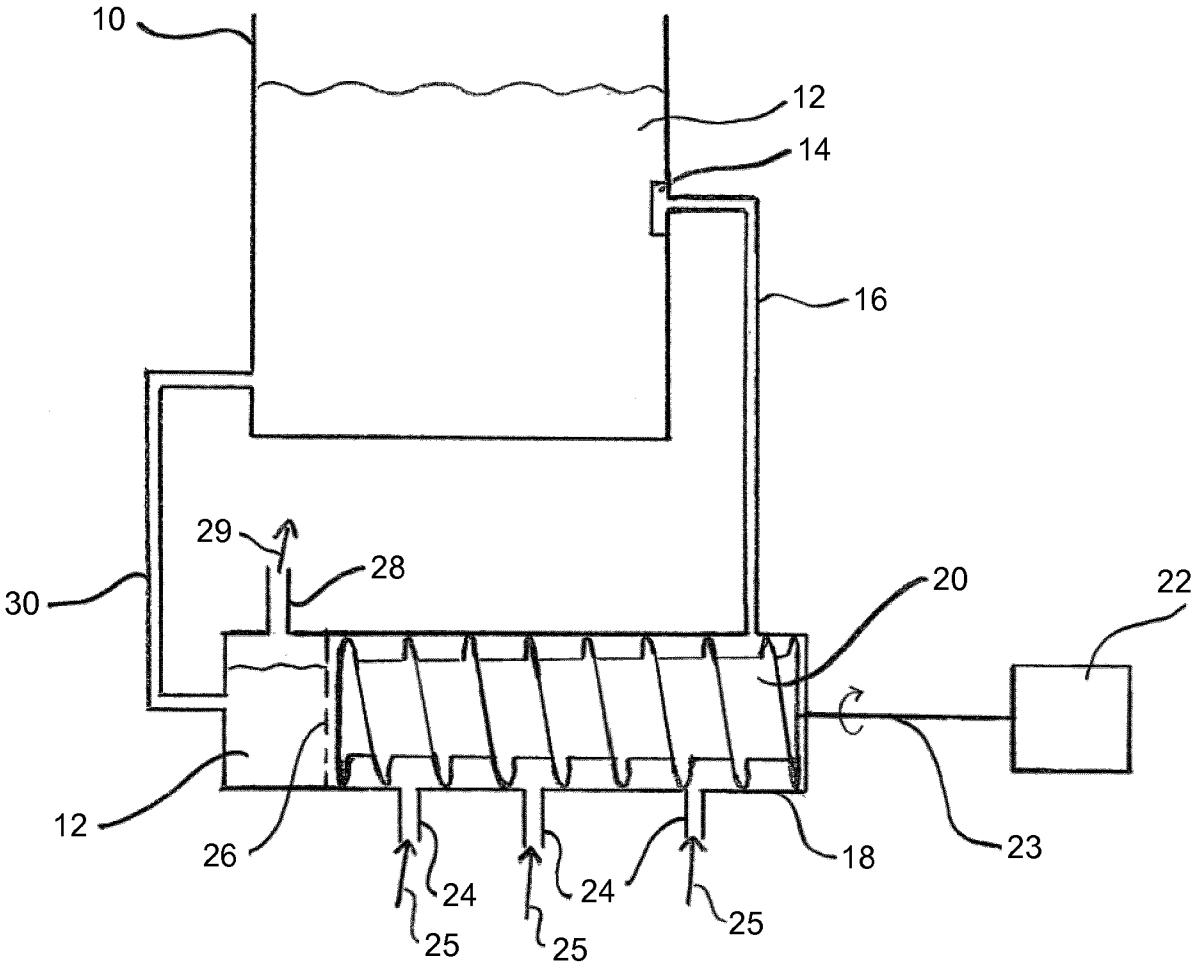
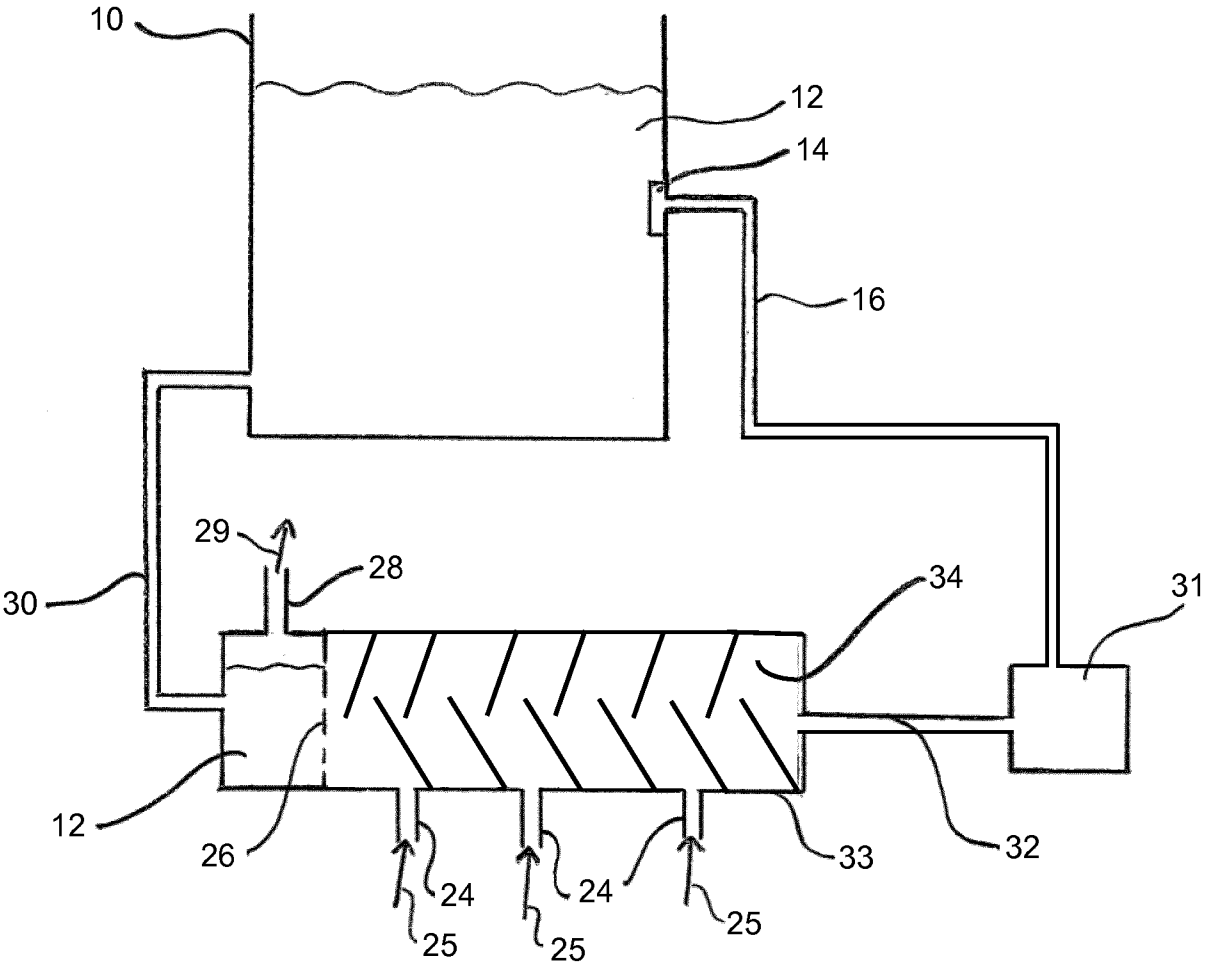


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C51/23 C07C53/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 473 467 B1 (JBACH GMBH [DE]) 25 September 2013 (2013-09-25) cited in the application claims 1, 2, 9 column 3, paragraph 0018 - column 4 column 5, paragraph 0026 -----	1-15
A	US 5 695 606 A (ATALLA RAJAI H [US]) 9 December 1997 (1997-12-09) claim 1 column 11 - column 19; examples 1-13 -----	1-15
A	JP 2008 273915 A (UNIV TOHOKU; TOHOKU ELECTRIC POWER CO; HITACHI SHIPBUILDING ENG CO) 13 November 2008 (2008-11-13) abstract -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2016

Date of mailing of the international search report

30/03/2016

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

Guazzelli, Giuditta

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2473467	B1	25-09-2013	CN 103209950 A 17-07-2013
		DE 102011077232 A1 22-03-2012	
		EP 2473467 A1 11-07-2012	
		JP 5492349 B2 14-05-2014	
		JP 2013540735 A 07-11-2013	
		KR 20130103747 A 24-09-2013	
		US 2013245319 A1 19-09-2013	
		WO 2012034839 A1 22-03-2012	

US 5695606	A	09-12-1997	AT 193910 T 15-06-2000
		BR 9306952 A 12-01-1999	
		CA 2143824 A1 17-03-1994	
		DE 69328870 D1 20-07-2000	
		DE 69328870 T2 08-02-2001	
		EP 0659222 A1 28-06-1995	
		ES 2149211 T3 01-11-2000	
		FI 950903 A 28-02-1995	
		JP 3169020 B2 21-05-2001	
		JP H08503028 A 02-04-1996	
		PT 659222 E 29-12-2000	
		US 5302248 A 12-04-1994	
		US 5552019 A 03-09-1996	
		US 5695605 A 09-12-1997	
		US 5695606 A 09-12-1997	
		US 5824189 A 20-10-1998	
		WO 9405849 A1 17-03-1994	
		ZA 9306200 A 03-06-1994	

JP 2008273915	A	13-11-2008	JP 5207510 B2 12-06-2013
			JP 2008273915 A 13-11-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C51/23 C07C53/02
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 473 467 B1 (JBACH GMBH [DE]) 25. September 2013 (2013-09-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1, 2, 9 Spalte 3, Absatz 0018 - Spalte 4 Spalte 5, Absatz 0026 -----	1-15
A	US 5 695 606 A (ATALLA RAJAI H [US]) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) Anspruch 1 Spalte 11 - Spalte 19; Beispiele 1-13 -----	1-15
A	JP 2008 273915 A (UNIV TOHOKU; TOHOKU ELECTRIC POWER CO; HITACHI SHIPBUILDING ENG CO) 13. November 2008 (2008-11-13) Zusammenfassung -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2016

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

Guazzelli, Giuditta

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/051348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2473467	B1	25-09-2013	CN 103209950 A 17-07-2013
			DE 102011077232 A1 22-03-2012
			EP 2473467 A1 11-07-2012
			JP 5492349 B2 14-05-2014
			JP 2013540735 A 07-11-2013
			KR 20130103747 A 24-09-2013
			US 2013245319 A1 19-09-2013
			WO 2012034839 A1 22-03-2012

US 5695606	A	09-12-1997	AT 193910 T 15-06-2000
			BR 9306952 A 12-01-1999
			CA 2143824 A1 17-03-1994
			DE 69328870 D1 20-07-2000
			DE 69328870 T2 08-02-2001
			EP 0659222 A1 28-06-1995
			ES 2149211 T3 01-11-2000
			FI 950903 A 28-02-1995
			JP 3169020 B2 21-05-2001
			JP H08503028 A 02-04-1996
			PT 659222 E 29-12-2000
			US 5302248 A 12-04-1994
			US 5552019 A 03-09-1996
			US 5695605 A 09-12-1997
			US 5695606 A 09-12-1997
			US 5824189 A 20-10-1998
			WO 9405849 A1 17-03-1994
			ZA 9306200 A 03-06-1994

JP 2008273915	A	13-11-2008	JP 5207510 B2 12-06-2013
			JP 2008273915 A 13-11-2008
