

(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. März 2014 (20.03.2014)



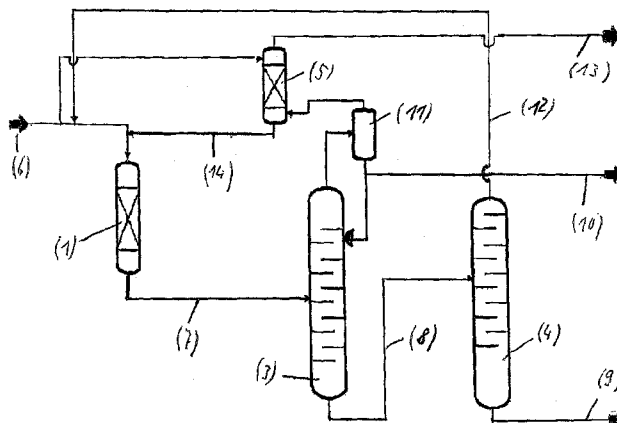
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/040719 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: *C07C 41/09* (2006.01) *B01J 19/00* (2006.01)
- (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Postfach 11 13 26, 60048 Frankfurt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/002702
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 2013 (10.09.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102012018341.0
15. September 2012 (15.09.2012) DE
- (71) Anmelder: THYSSENKRUPP UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund (DE).
- (72) Erfinder: BAUER, Melanie; Küntzelstraße 43, 45147 Essen (DE). KÖMPEL, Harald; Nachtigallenstraße 44, 63263 Neu-Isenburg (DE). SCHULZ, Alexander; Hammarskjöldring 75G, 60439 Frankfurt (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIMETHYL ETHER AND DEVICE SUITABLE THEREFOR

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIMETHYLETHER UND DAFÜR GEEIGNETE VORRICHTUNG



Figur 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing dimethyl ether by catalytic dehydration of methanol and by distillation of the dehydration product. The method is characterised in that the catalytic dehydration takes place in at least two reaction stages which are connected in series and of which at least the first reaction stage is operated adiabatically, wherein a cooling of the reaction products takes place at least between the first and the second reaction stages. The invention further relates to a device for producing dimethyl ether by catalytic dehydration of methanol, comprising the following elements: A) at least two DME reactors (1a, 1b) which are connected in series and of which at least the first DME reactor is operated adiabatically, B) a cooling device (2) which is disposed between at least the first and the second DME reactor for the reaction mixture from the reactor (1a) position upstream of the cooling device (2), C) a DME column (3) connected to the last reactor (1b) for separating the dimethyl ether out of the reaction mixture, and D) a methanol column (4) connected to the sump of the DME column (3) for separating the reaction mixture, freed from the dimethyl ether, into methanol and water. The method and the apparatus are characterised by particularly high productivity.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/040719 A1



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).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls
Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydratisierung von Methanol und destillative Aufarbeitung des Dehydratisierungsproduktes. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Dehydratisierung in mindestens zwei in Reihe geschalteten Reaktionsstufen erfolgt, von denen zumindest die erste Reaktionsstufe adiabatisch betrieben wird und wobei zumindest zwischen der ersten und der zweiten Reaktionsstufe eine Kühlung des Reaktionsproduktes erfolgt. Außerdem wird eine Vorrichtung zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydratisierung von Methanol beschrieben, welche folgende Elemente umfasst: A) mindestens zwei in Reihe geschaltete DME-Reaktoren (1a, 1 b), von denen mindestens der erste DME-Reaktor adiabatisch betrieben wird, B) zwischen mindestens dem ersten und dem zweiten DME-Reaktor angeordnete Kühlvorrichtung (2) für das Reaktionsgemisch aus dem stromaufwärts zur Kühlvorrichtung (2) gelegenen Reaktor (1a), C) mit dem letzten Reaktor (1 b) verbundene DME-Kolonne (3) zur Abtrennung des Dimethylethers aus dem Reaktionsgemisch, und D) mit dem Sumpf der DME-Kolonne (3) verbundene Methanol-Kolonne (4) zur Auftrennung des vom Dimethylether befreiten Reaktionsgemischs in Methanol und Wasser. Das Verfahren bzw. die Vorrichtung zeichnen sich durch eine besonders hohe Produktivität aus.

Beschreibung

5

Verfahren zur Herstellung von Dimethylether und dafür geeignete Vorrichtung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylether sowie einen dazu geeigneten Reaktor.

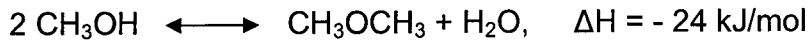
10

Dimethylether (nachstehend auch „DME“ genannt) wird auf vielen Gebieten in der industriellen Produktion sowie vom privaten Verbraucher eingesetzt. Beispiele dafür sind der Einsatz als Treibmittel z.B. für Haarspray, oder als Einsatzstoff für chemische Synthesen z.B. zur Herstellung von Dimethylsulfat oder von leichten Olefinen (Ethylen, Propylen, Butenen). Darüber hinaus ist DME ein emissionsarmer Brennstoff, der alternativ zu Flüssiggas aus Rohöl („LPG“) eingesetzt wird und dieses langfristig ersetzen kann. Auch der Einsatz als emissionsarmer Treibstoff für Dieselfahrzeuge wurde in mehreren Ländern erfolgreich erprobt. DME wird üblicherweise aus Synthesegas (H_2 und CO) hergestellt, das durch Reformieren von Erdgas oder durch Vergasung von Kohle oder Feststoffen gewonnen wird.

20

Die Herstellung von Dimethylether erfolgt dann entweder durch Direktsynthese aus Synthesegas oder zweistufig über die Methanolsynthese und die anschließende Umsetzung des Methanols zu DME und Wasser. Die heute weltweit produzierte Menge an DME wird fast ausschließlich aus Methanol hergestellt. Die zweite Stufe dieser „indirekten“ DME-Synthese, die Herstellung von DME aus Methanol, beruht auf der bekannten reaktionstechnischen Auslegungsbasis der Umwandlung von Methanol zu DME und Wasser in der Gasphase an einem sauren Katalysator, beispielsweise an Al_2O_3 , in einem einstufigen Festbett Reaktor. Dabei findet folgende chemische Reaktion statt:

30



Die Wärme der exothermen Reaktion wird dabei entweder durch Kühlung im Reaktor abgeführt oder das dampfförmige Einsatzmethanol wird bei adiabater Reaktionsführung durch die Wärme des Reaktionsproduktes in einem Einsatz-Produkt-Wärmetauscher überhitzt. Im Falle eines gekühlten Reaktors wird dieser typischerweise als Rohrreaktor ausgeführt, wobei die chemische Reaktion in den mit Katalysator befüllten Rohren stattfindet und gleichzeitig die Reaktion durch das dampfförmige Einsatzmethanol gekühlt wird, das auf der Mantelseite des Reaktors geführt wird und dort durch die Reaktionswärme weiter vorgewärmt wird.

Die im folgenden als „Stand-der-Technik-DME-Verfahren“ beschriebene Version des methanolbasierten DME-Verfahrens beruht auf der Verwendung eines DME-Reaktors. An den DME-Reaktor schließt üblicherweise eine Produktaufarbeitung mit zwei Rektifikationskolonnen, einer DME-Kolonne und einer Methanol-Kolonne zur Abtrennung von nicht umgesetztem Einsatzmethanol von Wasser, sowie einem Abgas-Wäscher an. Dieses DME-Verfahren wird in Figur 1 dargestellt.

Das Stand-der-Technik-DME-Verfahren beinhaltet üblicherweise eine aufwändige Wärmeintegration, wobei das heiße Reaktionsprodukt zum Aufwärmen des Einsatz-Methanols sowie zum Betrieb von Aufkochern oder zum Aufheizen von umgepumpten Strömen in der Nähe des Sumpfes einer der Kolonnen genutzt wird.

Bei großtechnischen Verfahren wird ständig nach einer Verbesserung der Verfahrens-ökonomie gesucht. Mögliche Verbesserungen können die Energieeffizienz, geringere Reinheitsanforderungen an Einsatzstoffe, höhere Produktreinheit, die Produktivität und/oder die verwendeten Apparaturen betreffen.

Die ältere, nicht vorveröffentlichte DE 10 2011 114 228 A1 offenbart einen gekühlten Reaktor zur Herstellung von Dimethylether aus Methanol durch heterogen katalysierte Dehydratisierung. Es wird ein Reaktor eingesetzt, in dem zunächst eine adiabate

Aufheizung durch die in der Startzone freigesetzte Reaktionswärme erfolgt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit auf technisch akzeptable Werte erhöht wird. Eines der dargestellten Reaktordesigns umfasst mehrere in Reihe geschaltete Katalysatorbetten. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes Dimethylether wird nicht offenbart.

5

Aus US 2009/0023958 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylether aus Methanol in einem adiabatisch betriebenen Reaktor bekannt, in dem zwei in Reihe geschaltete Katalysatorbetten angeordnet sind. Das Verfahren ist durch den Einsatz ausgewählter Katalysatoren in den Katalysatorbetten charakterisiert.

10

US 4,560,87 A offenbart ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Dimethylether sowie die Aufarbeitung des dabei entstandenen Produktes. Der erhaltene Dimethylether entsteht in guter Ausbeute und fällt in hoher Reinheit an.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens und einer dafür geeigneten Anlage zur Herstellung von Dimethylether, die sich durch eine hohe Produktivität auszeichnen.

Die DME-Synthese ist eine Gleichgewichtsreaktion. Sie ist nicht oder nur unwesentlich
20 vom Druck abhängig. Das Gleichgewicht kann durch eine niedrige Arbeitstemperatur in Richtung der DME-Bildung verlagert werden. Gleichzeitig erfordert allerdings die Kinetik der katalytischen Reaktion eine Mindestarbeitstemperatur, damit die chemische Reaktion zündet und stabil verläuft.

25 Um einen hohen Umsatz der Gleichgewichtsreaktion zu erreichen ist es also vorteilhaft, mit einer möglichst niedrigen Reaktortemperatur zu arbeiten, welches eine relativ geringe Reaktoraustrittstemperatur zur Folge hat.

30 Kleine DME-Anlagen z.B. zur Herstellung von reinem DME als Treibmittel haben meistens einen gekühlten Reaktor. Solche Anlagen haben üblicherweise Kapazitäten von 10.000 bis 40.000 t pro Jahr. Der gekühlte Reaktor, ausgeführt als Rohrreaktor mit

Kühlung durch Methanoldampf auf der Mantelseite des Apparates, ist bei kleinen bis mittleren Anlagenkapazitäten wirtschaftlich sinnvoll.

5 Größere DME-Anlagen zur Herstellung von Brennstoff-DME als LPG- oder Diesel-Ersatz haben üblicherweise Kapazitäten von größer als 100.000 t pro Jahr. Das Design solch großer Anlagen ist seit etwa zehn Jahren bekannt, während kleine Anlagen zur Erzeugung von Rein-DME bereits seit über dreißig Jahren gebaut werden. In der Baugröße der Brennstoff-DME-Anlagen sind Rohrreaktoren sehr teuer, wegen der großen Zahl an Rohren und weil bei den größten Kapazitäten zwei Rohrreaktoren
10 parallel vorgesehen werden müssen. Industriell wird daher bei solch großen Anlagenkapazitäten aus Gründen niedriger Investitionskosten ein adiabater Festbettreaktor verwendet, der beispielsweise die Form eines Schachtreaktors aufweisen kann.

Nachteilig ist bei der adiabaten Fahrweise, dass sich innerhalb des Reaktors die
15 Temperatur der Reaktionsmischung typischerweise um mehr als 100 °C erhöht. Dadurch verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht im Vergleich mit einem gekühlten Reaktor, der eine niedrigere Austrittstemperatur aufweist, zu einem niedrigeren Methanolumsatz. Als Folge muss in der Methanol-Kolonne mehr nicht umgesetztes Methanol zurück gewonnen werden, was die Investitionskosten und die
20 Betriebsmittelkosten dieser Kolonne deutlich erhöht.

Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde erfindungsgemäß das übliche Konzept eines adiabaten Reaktors verbessert durch eine Reaktionsführung von mindestens zwei in Reihe geschalteten Reaktionsstufen, von denen zumindest die erste adiabatisch betrieben
25 wird und wobei das Reaktionsprodukt zwischen den beiden Reaktionsstufen gekühlt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydratisierung von Methanol und destillative Aufarbeitung des
30 Dehydratisierungsproduktes, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytische Dehydratisierung in mindestens zwei in Reihe geschalteten Reaktionsstufen erfolgt, von

denen zumindest die erste Reaktionsstufe adiabat betrieben wird und wobei zumindest zwischen der ersten und der zweiten Reaktionsstufe eine Kühlung des Reaktionsproduktes erfolgt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird also in mindestens zwei in Reihe geschalteten Reaktionsstufen durchgeführt, von denen die erste Reaktionsstufe oder vorzugsweise die erste und die zweite Reaktionsstufe adiabat betrieben werden.

10 Es kann aber auch eine höhere Anzahl von in Reihe geschalteten Reaktionsstufen vorgesehen sein, von denen mindestens eine, vorzugsweise zwei und ganz besonders bevorzugt sämtliche Reaktionsstufen adiabat betrieblich betrieben werden.

15 In einer bevorzugten Verfahrensvariante besteht zumindest eine Reaktionsstufe aus mehreren parallel geschalteten Reaktoren. Besonders bevorzugt werden in sämtlichen in Reihe geschalteten Reaktionsstufen jeweils mehrere parallel geschaltete Reaktoren eingesetzt.

20 Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren auch mindestens zwei Reaktionsstufen umfassen, wobei die erste Reaktionsstufe adiabat betrieben wird und eine oder mehrere nachgeschaltete Reaktionsstufen nicht-adiabat, beispielsweise isotherm, betrieben werden.

25 Zumindest zwischen der ersten und der zweiten Reaktionsstufe erfolgt eine Kühlung des Reaktionsgemisches. Beim Vorliegen von mehr als zwei Reaktionsstufen findet vorzugsweise zwischen jeder Reaktionsstufe eine Kühlung des Reaktionsgemisches statt.

30 Die Temperatur in den Reaktionsstufen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im Vergleich zur Temperatur in den adiabat betrieblichen Reaktoren des Standes der Technik herabgesetzt. Typischerweise bewegt sich die Temperatur in den

erfindungsgemäß in Reihe geschalteten Reaktionsstufen jeweils im Bereich von 200 bis 400°C, vorzugsweise von 250 bis 370°C.

5 Bevorzugt kommt das erfindungsgemäße Verfahren mit zwei in Reihe geschalteten adiabatischen Reaktionsstufen zum Einsatz.

Zwischen einzelnen Reaktionsstufen wird das Reaktionsgemisch gekühlt. Innerhalb einer adiabatischen Reaktionsstufe steigt die Reaktionstemperatur an, da das Verfahren exotherm ist. In der Regel kühlt man das Reaktionsgemisch nach Durchlauf einer
10 adiabatischen Reaktionsstufe so weit ab, dass dessen Temperatur etwa der Eintrittstemperatur des Reaktionsgemisches in der vorangegangenen adiabatischen Reaktionsstufe entspricht. Im Falle einer nicht adiabatisch betriebenen Reaktionsstufe, beispielsweise einer isotherm betriebenen Reaktionsstufe wird das Reaktionsgemisch unter die Eintrittstemperatur abgekühlt und somit die DME-Bildung begünstigt.

15 Bevorzugt wird die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen den Reaktionsstufen auf 200 bis 300°C abgekühlt.

Das Abkühlen des Reaktionsgemisches kann durch den Einsatz von Wärmetauschern und/oder durch Zugabe von Kühlflüssigkeit direkt in das Reaktionsgemisch
20 („Quenchen“) erfolgen.

Als Kühlflüssigkeit eignen sich Methanol, DME und/oder Wasser, wobei in den ersten Reaktionsstufen vorzugsweise flüssiges Methanol eingesetzt wird, und in der letzten Reaktionsstufe vorzugsweise flüssiges DME oder eine DME enthaltende Flüssigkeit. Die
25 Kühlflüssigkeit wird in das gasförmige Reaktionsgemisch zwischen den Reaktionsstufen eingebracht, z.B. eingedüst, und bewirkt durch Verdampfen eine effektive Kühlung des Reaktionsgemisches.

Als Wärmetauscher eignen sich alle bekannten Typen, wie Spiralwärmetauscher, Rohrbündelwärmetauscher und Plattenwärmetauscher. Diese werden vorzugsweise mit
30 Flüssigkeiten beschickt, welche aus der DME-Anlage stammen und eine Kühlung des

heißen Reaktionsgemisches bewirken können. So lässt sich beispielsweise Methanol aus der Methanol-Kolonne als Kühlmittel für den oder die Wärmetauscher einsetzen.

Die verschiedenen Reaktionsstufen des erfindungsgemäßen Verfahrens können durch
5 mindestens zwei in Reihe geschaltete Reaktoren realisiert werden, von denen
zumindest der erste adiabatisch betrieben wird. Dabei erfolgt zumindest zwischen den
ersten beiden Reaktoren eine Kühlung des Reaktionsgemisches.

In einer alternativen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens können die ver-
10 schiedenen Reaktionsstufen in einem Reaktor realisiert werden, wobei zumindest die
erste der Reaktionsstufen adiabatisch betrieben wird. Vorzugsweise wird ein adiabatisch
betriebener Reaktor eingesetzt, der mindestens zwei in Reihe geschaltete Katalysator-
schüttungen aufweist. Zumindest zwischen der ersten und der zweiten Katalysator-
schüttung, vorzugsweise zwischen sämtlichen Katalysatorschüttungen, ist jeweils ein
15 Wärmetauscher zur Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches aus dem stromaufwärts
liegenden Katalysatorbett geschaltet und/oder zwischen zumindest den ersten beiden
Katalysatorschüttungen, vorzugsweise zwischen sämtlichen Katalysatorschüttungen
wird Kühlflüssigkeit in das Reaktionsgemisch eingedüst.

20 Bevorzugt eingesetzte Reaktoren sind adiabatisch betriebene Festbettreaktoren.

Bei nicht adiabatischem Betrieb werden vorzugsweise Rohrbündelreaktoren oder
Wirbelschichtreaktoren eingesetzt.

25 Als Wärmetauscher können sämtliche bekannten Typen eingesetzt werden. Beispiele
dafür sind Rohrbündelwärmetauscher, Spiralwärmetauscher oder
Plattenwärmetauscher.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Kühlung
30 des Reaktionsproduktes zwischen den Reaktionsstufen durch einen Wärmetauscher,
der Dämpfe des für die Dehydratisierung eingesetzten Methanols als Kühlmedium führt.

In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sind drei in Reihe geschaltete adiabatisch betriebene Reaktionsstufen vorgesehen, zwischen der ersten und zweiten Reaktionsstufe wird flüssiges Methanol als Kühlmittel dem
5 Reaktionsgemisch zugesetzt und zwischen der zweiten und dritten Reaktionsstufe erfolgt die Kühlung des Reaktionsgemisches durch einen Wärmetauscher, der vorzugsweise Dämpfe des für die Dehydratisierung eingesetzten Methanols als Kühlmedium führt.

10 Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise in einem adiabatisch betriebenen Reaktor durchgeführt, der drei hintereinander geschaltete Katalysatorbetten aufweist, zwischen dem ersten und zweiten Katalysatorbett eine Vorrichtung zum Einbringen von flüssigem Methanol in das Reaktionsgemisch und
15 zwischen dem zweiten und dritten Katalysatorbett einen Wärmetauscher, vorzugsweise einen Plattenwärmetauscher zum Kühlen des Reaktionsgemisches vor Eintritt in das dritte Katalysatorbett.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die an sich üblichen für die Dehydratisierung von Methanol verwendeten Katalystoren eingesetzt werden. Bevorzugt wird für die
20 Dehydratisierung ein saurer und fester Katalysator verwendet, vorzugsweise Aluminiumoxid. Alternativ zu Aluminiumoxid können auch andere feste saure Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise Aluminosilikate, wie Zeolithe oder Titandioxid oder Aluminotitanate.

25 Durch die oben beschriebene Führung der Reaktion wird das Reaktionsgleichgewicht bei einer niedrigen Reaktoraustrittstemperatur, vergleichbar mit der eines gekühlten Reaktors, eingestellt und somit wird ein höherer Methanolumsatz und eine geringere Rückführmenge an Methanol erzielt. Die Leistung der Methanolkolonne wird dadurch deutlich verringert.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird das aus der letzten Reaktionsstufe stammende Reaktionsgemisch in einer DME-Kolonne aufgearbeitet, indem Dimethylether aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt wird und ein Sumpfprodukt anfällt, wobei das Sumpfprodukt aus der DME-Kolonne in eine Methanol-Kolonne überführt wird, und dort destillativ in einen Methanolstrom und ein Wasser enthaltendes Sumpfprodukt aufgetrennt wird. Der erhaltene Methanolstrom wird vorzugsweise in eine oder mehrere der DME-Reaktionsstufen zurückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt im Vergleich mit dem Stand der-Technik-DME-Verfahren eine Reihe von Vorteilen. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in der Methanol-Kolonne des zweistufigen Reaktionskonzepts bis zu etwa 30 % weniger Methanol abdestilliert. Die Rückführmenge an Methanol reduziert sich also aufgrund des höheren Methanolumsatzes der zweistufigen Reaktionsführung auf bis zu etwa 70 % des im Stand-der-Technik-DME-Verfahren anfallenden Wertes. Dadurch kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der Durchmesser der Methanol-Kolonne verkleinert werden und es können Kosten an Betriebsmitteln in der Stofftrennung eingespart werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren resultiert in einer im Vergleich mit anderen adiabatischen Verfahren niedrigeren Reaktoraustrittstemperatur und lässt daher einen höheren Methanol-Gleichgewichtsumsatz zu, beispielsweise von bis zu 88 %.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt also zusammenfassend zu:

- 25 - einer geringeren Methanol-Kreislaufmenge (etwa 30 % kleiner)
- und somit zu kleineren Ausrüstungen (beispielsweise wird der Durchmesser der Methanol Kolonne um etwa 17 % kleiner)
- 30 - und zu niedrigeren Betriebskosten für die Stofftrennung (Einsparung an Kühlwasser von etwa 20 %, Einsparung an Dampf von etwa 40 %).

Mehrkosten treten infolge des Einsatzes eines zweiten Reaktors und infolge von etwas Mehrbedarf an Katalysator auf.

5 Bei Betrachtung der Gesamtwirtschaftlichkeit einer großen DME-Anlage von 800.000 t pro Jahr, auf Basis des Vergleichs von Investitionskosten und Betriebskosten der Anlage über eine Lebensdauer von 20 Jahren, ist die zweistufige Reaktionsführung wirtschaftlicher als die „standardmäßige“ DME-Anlage mit einem adiabaten Reaktor.

10 Produkterlös und Rohstoffkosten sind bei beiden Varianten gleich, da die DME- und Methanol-Mengenströme identisch sind. Die höhere Wirtschaftlichkeit ergibt sich also durch die niedrigeren Gesamtkosten.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Herstellung von Dimethylether durch
15 katalytische Dehydrierung von Methanol umfassend die Elemente:

- A) mindestens zwei in Reihe geschaltete DME-Reaktoren (1a, 1b), von denen
mindestens der erste DME-Reaktor adiabatisch betrieben wird,
- B) zwischen mindestens dem ersten und dem zweiten DME-Reaktor angeordnete
Kühlvorrichtung (2) für das Reaktionsgemisch aus dem stromaufwärts zur
20 Kühlvorrichtung (2) gelegenen Reaktor (1a),
- C) mit dem letzten Reaktor (1b) verbundene DME-Kolonne (3) zur Abtrennung des
Dimethylethers aus dem Reaktionsgemisch, und
- D) mit dem Sumpf der DME-Kolonne (3) verbundene Methanol-Kolonne (4) zur
25 Auftrennung des vom Dimethylether befreiten Reaktionsgemischs in Methanol
und Wasser.

Eine alternative Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydrierung von Methanol umfassend die
Elemente:

A`) mindestens einen DME-Reaktor, in dem mindestens zwei in Reihe geschaltete Reaktionsstufen angeordnet sind, von denen zumindest die erste Reaktionsstufe adiabatisch betrieben wird,

5 B`) zwischen mindestens der ersten und der zweiten Reaktionsstufe angeordnete Kühlvorrichtung (2) für das Reaktionsgemisch aus der stromaufwärts zur Kühlvorrichtung gelegenen Reaktionsstufe,

C`) mit der letzten Reaktionsstufe verbundene DME-Kolonne (3) zur Abtrennung des Dimethylethers aus dem Reaktionsgemisch, und

10 D) mit dem Sumpf der DME-Kolonne (3) verbundene Methanol-Kolonne (4) zur Auftrennung des vom Dimethylether befreiten Reaktionsgemischs in Methanol und Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung einen adiabatisch betriebenen DME-Reaktor auf, in dem zwei in Reihe geschaltete
15 Katalysatorschüttungen vorgesehen sind, sowie eine Kühlvorrichtung, die zur Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches aus dem stromaufwärts liegenden Katalysatorbett dient. Bei dem adiabatisch betriebenen Reaktor handelt es sich insbesondere um einen vertikalen Schachtreaktor. Bei der Kühlvorrichtung (2) handelt es sich um Wärmetauscher und/oder um Vorrichtungen zum Einleiten von
20 Kühlflüssigkeit in das Reaktionsgemisch.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in der erfindungsgemäßen Vorrichtung Methanol aus der Methanol-Kolonne (4) in den ersten adiabatisch betriebenen DME-Reaktor (1a) oder in die erste adiabatisch betriebene Reaktionsstufe
25 des DME-Reaktors zurückgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in der erfindungsgemäßen Vorrichtung als Kühlvorrichtung (2) ein Wärmetauscher eingesetzt, der Dämpfe des für die Dehydratisierung eingesetzten Methanols als Kühlmedium führt.

Die Investitionskosten des Falls mit zweistufiger Reaktionsführung können weiter gesenkt werden, indem die zwei Reaktionsstufen nicht durch zwei Apparate (zwei Reaktoren), sondern durch einen Reaktor realisiert werden. Ein solch integrierter vertikaler Schachtreaktor beinhaltet zwei oder noch mehr Katalysatorschüttungen und ein oder mehrere Zwischenkühlungen mit Hilfe eines oder mehrerer eingebauter Wärmetauscher, vorzugsweise von Plattenwärmetauschern, oder durch Einleiten von Kühlflüssigkeit, vorzugsweise von Methanol. Besonders bevorzugt werden die Wärmetauscher mit Dämpfen des Einsatzmethanols als Kühlmedium beschickt.

Die Figuren 1 bis 2 beschreiben beispielhaft und schematisch ein Verfahren des Standes der Technik und eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahren.

In Figur 1 ist das bekannte DME-Verfahren schematisch dargestellt. Das Einsatz-Methanol (6) wird verdampft und überhitzt und dann dem DME-Reaktor (1) mit einer Temperatur von mindestens 250 °C zugeführt. Die Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu DME und Wasser findet an einem sauren Katalysator statt, bei einem Druck von ca. 12 - 14 bar(a) und mit einem Methanolumsatz von ca. 83 %. Das Reaktionsprodukt (7) verlässt den DME-Reaktor (1) mit ca. 370 °C und wird durch Wärmeintegration abgekühlt, beispielsweise zunächst durch Wärmeaustausch mit dem Einsatzmethanol-dampf und dann durch Beheizung eines Aufkochers oder durch Aufheizen von umgepumpten Strömen in der Nähe des Sumpfes einer der Kolonnen. Das so abgekühlte Reaktionsprodukt (7) wird in die DME-Kolonne (3) geleitet. In dieser DME-Kolonne (7) wird das DME bei einem Druck von ca. 10 - 12 bar(a) als flüssiges Kopfprodukt abgetrennt, bei Verwendung von Kühlwasser im Kopfkondensator, und einem Rückflußbehälter (11) zugeführt. Diesem wird flüssiges DME-Produkt (10) entnommen und aus der Anlage ausgeschleust bzw. ein Teil davon wird in die DME-Kolonne zurückgeführt. Die Gasphase aus dem Rückflußbehälter (11) wird einem DME-Absorber (5) zugeführt. Außerdem wird dem DME-Absorber (5) ein Teil des Einsatz-Methanols (6) zugeführt. Im DME-Absorber (5) werden nichtkondensierbare Gase (13), bestehend aus einer geringen Menge an Spaltgas (H_2 , CO , CO_2 und CH_4) und DME, mit Methanol gewaschen, um das DME zurückzugewinnen und das flüssige Produkt (14) aus dem

DME-Absorber (5) wird dem DME-Reaktor (1) zugeführt. Das Sumpfprodukt (8) der DME Kolonne (3) wird in der Methanol-Kolonne (4), die bei geringem Überdruck betrieben wird, in Methanol (12) und Wasser (9) aufgetrennt. In der Methanol-Kolonne (4) wird das nicht umgesetzte Methanol (12) zurückgewonnen, um dieses erneut dem Prozess zu zuführen. Die verbliebene Wassermenge im zurückgeführten Methanol ist Gegenstand einer Optimierung, da sie Auswirkung auf die Kosten von Methanol-Kolonne (4) und DME-Reaktor (1) hat. Ein höherer Wassergehalt im Kreislaufmethanol beeinflusst über das Reaktionsgleichgewicht den Umsatz des Methanols in einer ungünstigen Weise und bedingt zudem, dass die chemische Reaktion mit einer höheren Eintrittstemperatur gefahren werden muss, was wiederum ungünstige Auswirkungen auf das Gleichgewicht hat, da bei höherer Temperatur der Methanolumsatz geringer wird.

Das geschilderte Verfahren wird in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition, Volume A6, Seite 541 bis 544, aus dem Jahre 1987 beschrieben und auch in zahlreichen Patentschriften wie z.B. US 4,802,958 und EP 0 270 852 A2.

In Figur 2 wird eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Das Einsatz-Methanol (6) wird verdampft und überhitzt und dann einem ersten DME-Reaktor (1a) mit einer Temperatur von etwa 250 °C zugeführt. Die Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu DME und Wasser findet an einem sauren Katalysator statt, bei einem Druck von ca. 12 - 14 bar(a) und mit einem Methanolumsatz von ca. 83 %. Das Reaktionsprodukt der ersten Reaktionsstufe wird durch Wärmeintegration von etwa 370 °C auf 250 °C zurückgekühlt, z.B. in einem Wärmeaustauscher (2), der das Produkt abkühlt und gleichzeitig den Einsatz-Methanoldampf (6) überhitzt. Das abgekühlte Reaktionsprodukt wird mit 250 °C in den zweiten DME-Reaktor (1b) eingespeist, wo sich weiteres Methanol umsetzt, aufgrund der günstigeren Gleichgewichtslage bei niedrigerer Temperatur. Das Reaktionsprodukt (7) verlässt den zweiten DME-Reaktor (1b) mit einer Temperatur von ca. 260 °C. Durch Verwendung des zweiten DME-Reaktors erhöht sich der Methanolumsatz insgesamt auf nunmehr ca. 88 %. Die Menge an nicht umgesetztem Methanol reduziert sich gleichzeitig um 30 %.

Nach (in Figur 2 nicht dargestellter) Kühlung des DME-Produkts (7) der zweiten Reaktionsstufe durch Wärmeaustausch, wiederum mit Einsatzmethanol (6) und/oder durch Beheizung eines Aufkochers oder durch Aufheizen von umgepumpten Strömen In der Nähe des Sumpfes einer der Kolonnen, wird dieses in die DME-Kolonne (3) geleitet. In dieser DME-Kolonne (3) wird das DME bei einem Druck von ca. 10 -12 bar(a) als flüssiges Kopfprodukt abgetrennt, bei Verwendung von Kühlwasser im Kopfkondensator, und einem Rückflußbehälter (11) zugeführt. Diesem wird flüssiges DME-Produkt (10) entnommen und aus der Anlage ausgeschleust bzw. ein Teil davon wird in die DME-Kolonne zurückgeführt. Die Gasphase aus dem Rückflußbehälter (11) wird einem DME-Absorber (5) zugeführt. Außerdem wird dem DME-Absorber (5) ein Teil des Einsatz-Methanols (6) zugeführt. Im DME-Absorber (5) werden nichtkondensierbare Gase, bestehend aus einer geringen Menge an Spaltgas (H_2 , CO , CO_2 und CH_4) und DME, mit Methanol gewaschen, um das DME zurückzugewinnen und das flüssige Produkt (14) aus dem DME-Absorber (5) wird dem ersten DME-Reaktor (1a) zugeführt. Das Sumpfprodukt (8) der DME-Kolonne (3) wird in der Methanol-Kolonne (4), die bei geringem Oberdruck betrieben wird, in Methanol (12) und Wasser (9) aufgetrennt. In der Methanol-Kolonne (4) wird das nicht umgesetzte Methanol (12) zurückgewonnen, um dieses dem Prozess wieder zu zuführen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydratisierung von Methanol und destillative Aufarbeitung des Dehydratisierungsproduktes,
5 dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Dehydratisierung in mindestens zwei in Reihe geschalteten Reaktionsstufen erfolgt, von denen zumindest die erste Reaktionsstufe adiabat betrieben wird und wobei zumindest zwischen der ersten und der zweiten Reaktionsstufe eine Kühlung des Reaktionsproduktes erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen vorgesehen sind, die adiabatisch betrieben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen vorgesehen sind, von denen die erste Reaktionsstufe adiabat betrieben wird und
15 von denen die zweite nachgeschaltete Reaktionsstufe nicht-adiabat betrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Dehydratisierung des Methanols in zwei in Reihe geschalteten adiabatisch betriebenen Reaktionsstufen erfolgt und dass die Reaktionstemperatur in den
20 Reaktionsstufen jeweils im Bereich von 200 bis 400°C, vorzugsweise von 250 bis 370°C, liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen den Reaktionsstufen auf 200 bis
25 300°C abgekühlt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen in mindestens zwei in Reihe geschalteten adiabatisch betriebenen Reaktoren durchgeführt werden und dass zwischen den mindestens zwei
30 adiabatisch betriebenen Reaktoren eine Kühlung des Reaktionsproduktes erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen in einem adiabatisch betriebenen Reaktor durchgeführt werden, der mindestens zwei in Reihe geschaltete Katalysatorschüttungen aufweist, zwischen denen eine Kühlvorrichtung geschaltet ist, zur Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches aus dem stromaufwärts liegenden Katalysatorbett.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches durch den Einsatz von Wärmetauschern und/oder durch Zugabe von Kühlflüssigkeit direkt in das Reaktionsgemisch erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlflüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe Methanol, DME, Wasser und Gemischen von zwei oder drei dieser Komponenten.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass drei in Reihe geschaltete adiabatisch betriebene Reaktionsstufen vorgesehen sind, zwischen der ersten und zweiten Reaktionsstufe flüssiges Methanol als Kühlmittel dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird und dass zwischen der zweiten und dritten Reaktionsstufe die Kühlung des Reaktionsgemisches durch einen Wärmetauscher erfolgt, der vorzugsweise Dämpfe des für die Dehydratisierung eingesetzten Methanols als Kühlmedium führt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein adiabatisch betriebener Reaktor vorgesehen ist, der drei hintereinander geschaltete Katalysatorbetten aufweist, zwischen dem ersten und zweiten Katalysatorbett eine Vorrichtung zum Einbringen von flüssigem Methanol in das Reaktionsgemisch und zwischen dem zweiten und dritten Katalysatorbett einen Wärmetauscher, vorzugsweise einen Plattenwärmetauscher zum Kühlen des Reaktionsgemisches vor Eintritt in das dritte Katalysatorbett.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlung des Reaktionsproduktes zwischen den Reaktionsstufen durch einen Wärmetauscher erfolgt, der Dämpfe des für die Dehydratisierung eingesetzten Methanols als Kühlmedium führt.
- 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass für die Dehydratisierung ein saurer und fester Katalysator verwendet wird, vorzugsweise Aluminiumoxid.
- 10
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der letzten Reaktionsstufe stammende Reaktionsgemisch in einer DME-Kolonne aufgearbeitet wird, indem Dimethylether aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt wird und ein Sumpfprodukt anfällt, wobei das Sumpfprodukt aus der DME-Kolonne in eine Methanol-Kolonne überführt wird, und dort destillativ in einen Methanolstrom und ein Wasser enthaltendes Sumpfprodukt aufgetrennt wird und wobei der Methanolstrom gegebenenfalls in eine oder mehrere DME-Reaktionsstufen zurückgeführt wird.
- 15
15. Vorrichtung zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydrierung von Methanol umfassend die Elemente:
- 20
- A) mindestens zwei in Reihe geschaltete DME-Reaktoren (1a, 1b), von denen mindestens der erste DME-Reaktor adiabatisch betrieben wird,
- B) zwischen mindestens dem ersten und dem zweiten DME-Reaktor angeordnete Kühlvorrichtung (2) für das Reaktionsgemisch aus dem stromaufwärts zur Kühlvorrichtung (2) gelegenen Reaktor (1a),
- 25
- C) mit dem letzten Reaktor (1b) verbundene DME-Kolonne (3) zur Abtrennung des Dimethylethers aus dem Reaktionsgemisch, und
- D) mit dem Sumpf der DME-Kolonne (3) verbundene Methanol-Kolonne (4) zur Auftrennung des vom Dimethylether befreiten Reaktionsgemischs in Methanol und Wasser.
- 30

16. Vorrichtung zur Herstellung von Dimethylether durch katalytische Dehydrierung von Methanol umfassend die Elemente:

A`) mindestens einen DME-Reaktor, in dem mindestens zwei in Reihe geschaltete Reaktionsstufen angeordnet sind, von denen zumindest die erste Reaktionsstufe adiabatisch betrieben wird,

B`) zwischen mindestens der ersten und der zweiten Reaktionsstufe angeordnete Kühlvorrichtung (2) für das Reaktionsgemisch aus der stromaufwärts zur Kühlvorrichtung gelegenen Reaktionsstufe,

C`) mit der letzten Reaktionsstufe verbundene DME-Kolonne (3) zur Abtrennung des Dimethylethers aus dem Reaktionsgemisch, und

D) mit dem Sumpf der DME-Kolonne (3) verbundene Methanol-Kolonne (4) zur Auftrennung des vom Dimethylether befreiten Reaktionsgemischs in Methanol und Wasser.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen adiabatisch betriebenen DME-Reaktor aufweist, in dem zwei in Reihe geschaltete Katalysatorschüttungen vorgesehen sind, sowie eine Kühlvorrichtung, die zur Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches aus dem stromaufwärts liegenden Katalysatorbett dient.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der DME-Reaktor ein vertikaler Schachtreaktor ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlvorrichtung (2) ein Wärmetauscher und/oder eine Vorrichtung zum Einleiten von Kühlflüssigkeit in das Reaktionsgemisch ist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol aus der Methanol-Kolonne (4) in den ersten adiabatisch betriebenen DME-Reaktor (1a) oder in die erste adiabatisch betriebene Reaktionsstufe des DME-Reaktors zurückgeführt wird.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlvorrichtung (2) ein Wärmetauscher ist, der Dämpfe des für die Dehydratisierung eingesetzten Methanols als Kühlmedium führt.

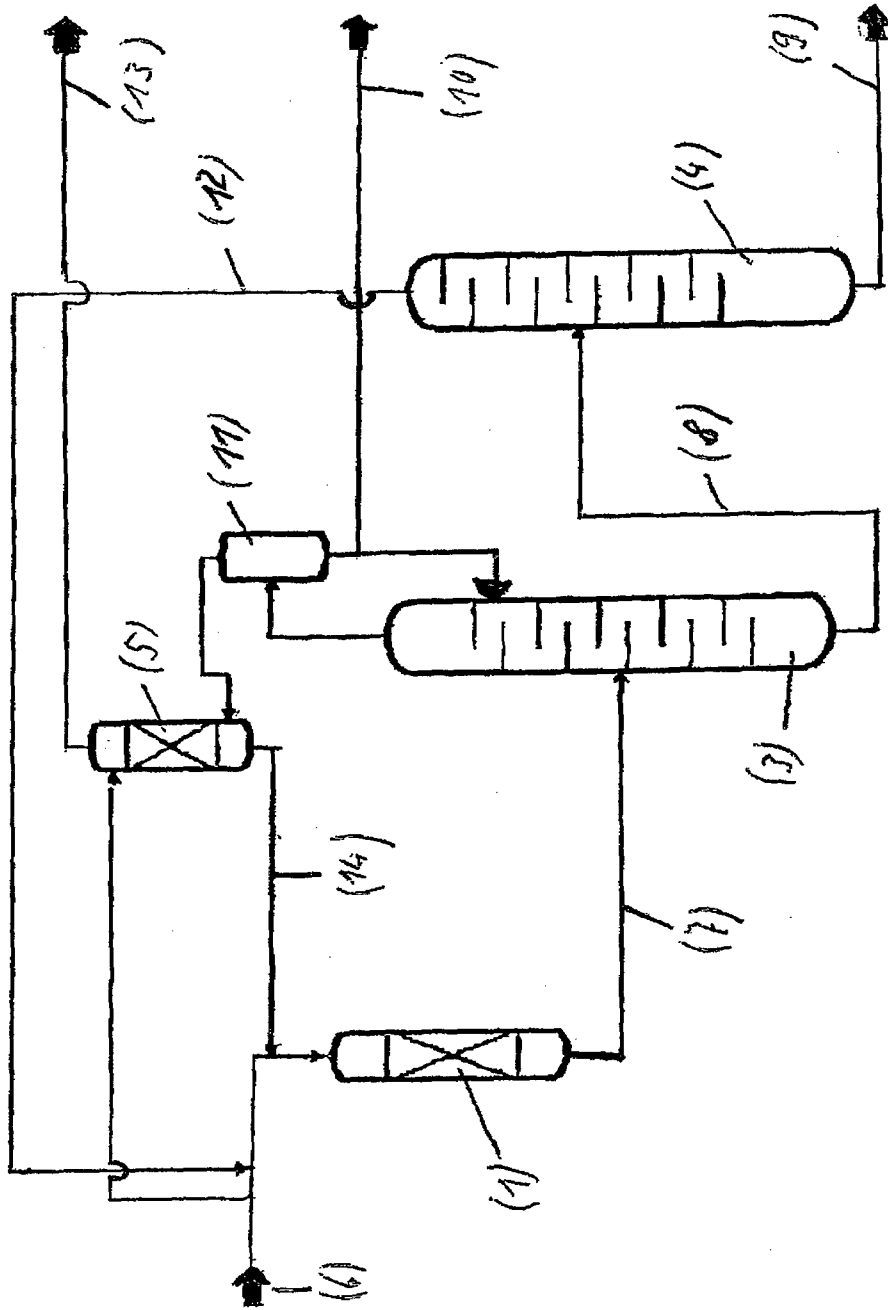
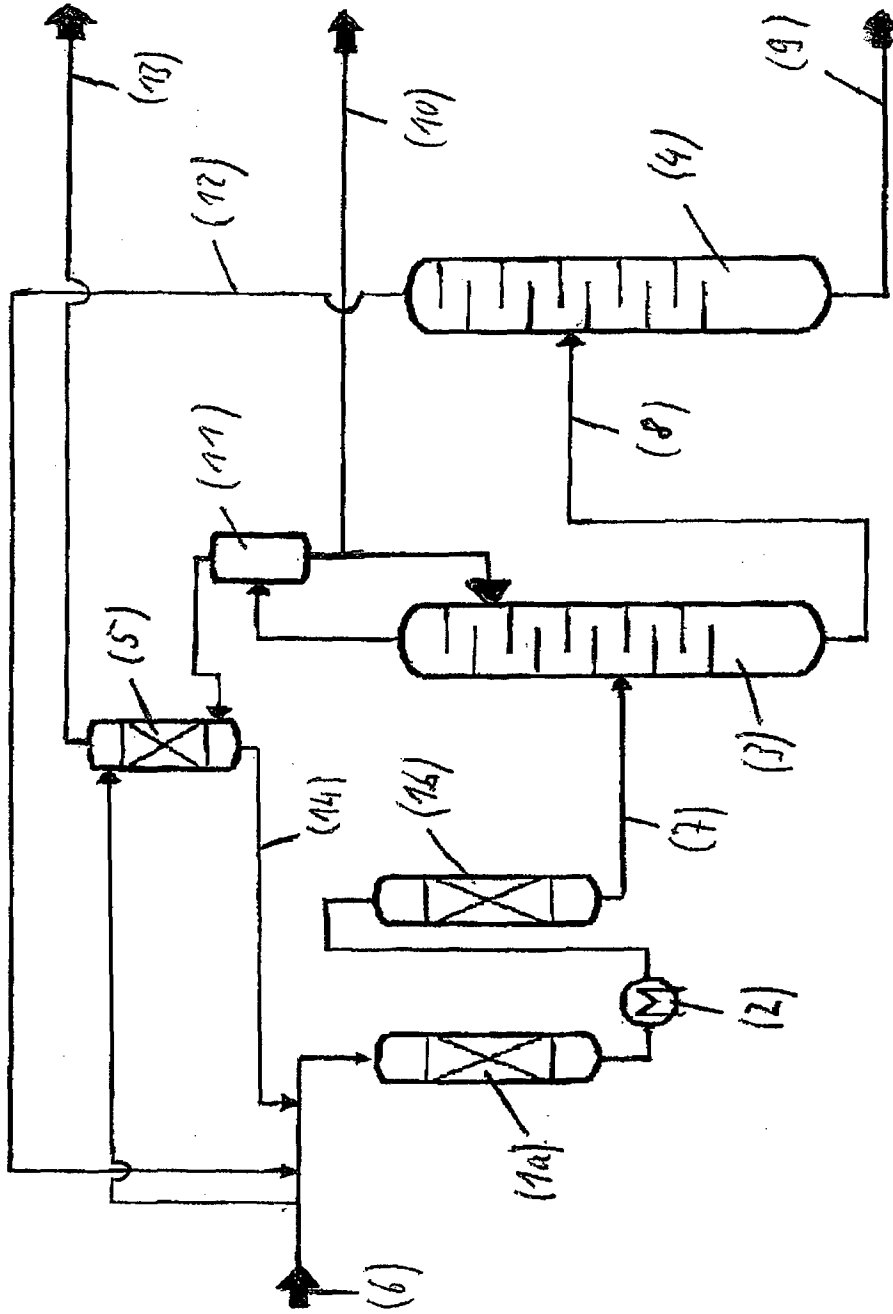


Figure 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/002702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C41/09 B01J19/00 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, 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.
X	CN 101 903 323 A (JGC CORP; MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 1 December 2010 (2010-12-01) the whole document	1-21
A	----- WO 2006/041253 A1 (SK CORP [KR]; JUN KI-WON [KR]; ROH HYUN-SEOG [KR]; KIM JAE-WOO [KR]; O) 20 April 2006 (2006-04-20) cited in the application the whole document	1-21
A,P	----- WO 2013/041516 A2 (AIR LIQUIDE [FR]; LURGI GMBH [DE]; AHLERS BERND [DE]; GIL DE TOBER MAN) 28 March 2013 (2013-03-28) cited in the application the whole document -----	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 13 February 2014	Date of mailing of the international search report 21/02/2014	
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 Fritz, Martin	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/002702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
CN 101903323	A	01-12-2010	AU 2008339360 A1	25-06-2009
			CN 101903323 A	01-12-2010
			JP 2009149531 A	09-07-2009
			KR 20100087388 A	04-08-2010
			TW 200936236 A	01-09-2009
			WO 2009078490 A1	25-06-2009

WO 2006041253	A1	20-04-2006	AU 2005294990 A1	20-04-2006
			CN 101119952 A	06-02-2008
			EP 1799630 A1	27-06-2007
			JP 4778517 B2	21-09-2011
			JP 2008516943 A	22-05-2008
			KR 20060033551 A	19-04-2006
			US 2009023958 A1	22-01-2009
			WO 2006041253 A1	20-04-2006

WO 2013041516	A2	28-03-2013	DE 102011114228 A1	28-03-2013
			WO 2013041516 A2	28-03-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C41/09 B01J19/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C B01J

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 101 903 323 A (JGC CORP; MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 1. Dezember 2010 (2010-12-01) das ganze Dokument	1-21
A	----- WO 2006/041253 A1 (SK CORP [KR]; JUN KI-WON [KR]; ROH HYUN-SEOG [KR]; KIM JAE-WOO [KR]; O) 20. April 2006 (2006-04-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-21
A,P	----- WO 2013/041516 A2 (AIR LIQUIDE [FR]; LURGI GMBH [DE]; AHLERS BERND [DE]; GIL DE TOBER MAN) 28. März 2013 (2013-03-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-21



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

13. Februar 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2014

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

Fritz, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 101903323 A	01-12-2010	AU 2008339360 A1	25-06-2009
		CN 101903323 A	01-12-2010
		JP 2009149531 A	09-07-2009
		KR 20100087388 A	04-08-2010
		TW 200936236 A	01-09-2009
		WO 2009078490 A1	25-06-2009

WO 2006041253 A1	20-04-2006	AU 2005294990 A1	20-04-2006
		CN 101119952 A	06-02-2008
		EP 1799630 A1	27-06-2007
		JP 4778517 B2	21-09-2011
		JP 2008516943 A	22-05-2008
		KR 20060033551 A	19-04-2006
		US 2009023958 A1	22-01-2009
		WO 2006041253 A1	20-04-2006

WO 2013041516 A2	28-03-2013	DE 102011114228 A1	28-03-2013
		WO 2013041516 A2	28-03-2013
