



Method for filling a reactor with a catalyst

Zipp, Alexander; Ruedinger, Alexander; Fehrmann, Rasmus; Hanning, Christopher William; Riisager, Anders

Publication date:
2013

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Zipp, A., Ruedinger, A., Fehrmann, R., Hanning, C. W., & Riisager, A. (2013). Method for filling a reactor with a catalyst. (Patent No. WO2013124175).

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

(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
29. August 2013 (29.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/124175 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B01J 31/02 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/052626
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
11. Februar 2013 (11.02.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 202 621.5
21. Februar 2012 (21.02.2012) DE
- (71) **Anmelder:** WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) **Erfinder:** ZIPP, Alexander; Aidenbachstr. 72, 81379 München (DE). RÜDINGER, Christoph; Moosbichlstr. 26, 82319 Starnberg (DE). FEHRMANN, Rasmus; Eckersbergsgade 23, DK-2100 Copenhagen Ø (DK). HANNING, Christopher William; 11 Laverton Road, Lytham St. Annes Lancashire FY8 1EW (GB). RIISAGER, Anders; Rønnevangshusene 138, DK-2630 Taastrup (DK).
- (74) **Anwälte:** POTTEN, Holger et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** METHOD FOR FILLING A REACTOR WITH A CATALYST

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR BEFÜLLUNG EINES REAKTORS MIT EINEM KATALYSATOR

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for filling a reactor with a catalyst for the carbonylation of carbonylated compounds in the gas phase. According to said method, a SILP catalyst is covered with a filling agent which is liquid under normal conditions and is volatile under carbonylation reaction conditions, and a thus-treated catalyst is introduced into the reactor and the reactor is sealed.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Befüllung eines Reaktors mit einem Katalysator zur Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen in der Gasphase. Bei diesem Verfahren wird ein SILP Katalysator mit einem Füllmittel, das unter Normalbedingungen flüssig und unter Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüchtig ist, bedeckt und ein derart behandelter Katalysator in den Reaktor gefüllt und der Reaktor verschlossen.



WO 2013/124175 A1

Verfahren zur Befüllung eines Reaktors mit einem Katalysator

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Befüllung eines Reaktors mit einem Katalysator zur Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen in der Gasphase.

Aus WO2006122563 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen heterogen-katalysierten Carbonylierung carbonylierbarer Verbindungen, in der Gasphase bekannt. Als Katalysator dient dabei ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems, vorzugsweise Rhodium, gelöst in einer ionischen Flüssigkeit und immobilisiert auf einem Trägermaterial. Dieser Katalysator, auch SILP (supported ionic liquid phase) Katalysator genannt, ist an normaler Atmosphäre nicht stabil. Er zersetzt sich an Luft vergleichsweise schnell und weist daher nach Befüllen eines Reaktors in herkömmlicher Art und Weise nur noch geringe oder keine Aktivität mehr auf. Um dies zu vermeiden muss der Katalysator unter Kohlenmonoxid Atmosphäre in den Reaktor überführt werden, was in technischem Maßstab nicht praktikabel ist. Derartige Reaktoren weisen Katalysator-Füllzeiten von mehreren Tagen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches es ermöglicht, einen SILP Katalysator einfach und ohne Aktivitätsverlust in einen technischen Reaktor zu überführen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem der SILP Katalysator mit einem Füllmittel, das unter Normalbedingungen flüssig und unter Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüchtig ist, bedeckt wird und ein derart behandelter Katalysator in den Reaktor gefüllt und der Reaktor verschlossen wird.

Unter Normalbedingungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Temperatur von 25 °C und ein Druck von 0,1 MPa zu verstehen.

Das Füllmittel behindert die Diffusion von Gas zum oder vom Katalysator. Vorzugsweise wird der Diffusionskoeffizient von CO durch das Füllmittel um mindestens den Faktor 100 verglichen mit der Diffusion von CO in Luft erniedrigt oder auf unter 10^{-7} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ verringert.

Mittels des so gefüllten Reaktors lässt sich anschließend in an sich bekannter Weise eine Alkansäure vorzugsweise Essigsäure durch Carbonylierung eines entsprechenden um ein Kohlenstoffatom kürzeren Alkohols, vorzugsweise Methanol, in der Gasphase in technischem oder großtechnischem Maßstab herstellen.

Die Carbonylierung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 100 und 300°C , bevorzugt zwischen 150 und 250°C sowie unter Reaktionsüberdrücken zwischen 0,1 und 10 MPa, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 MPa, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 MPa. Unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung sind im Sinne der vorliegenden Erfindung diese Temperatur und Druckbedingungen zu verstehen.

Bei dem Füllmittel handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen mit einem Normalsiedepunkt von 30 bis 180°C , bevorzugt von 50 bis 150°C . Besonders bevorzugt ist das Füllmittel bei 25°C und 0,1 MPa flüssig und weist bei 200°C einen Dampfdruck zwischen 0,5 und 5 MPa auf. Insbesondere bevorzugt handelt es sich zudem um Verbindungen, die bei der Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen mit diesem Katalysator als Edukt, Intermediat oder Endprodukt auftreten, besonders bevorzugt sind Essigsäure und/oder Methanol.

Der SILP Katalysator ist bekannt und in WO2006122563 beschrieben. Er besteht aus einem unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung aktiven Metallkomplex und einer ionischen Flüssigkeit auf einem porösen inerten Trägermaterial.

Bei dem Metallkomplex handelt es sich um eine hinsichtlich der Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen aktive Übergangsmetallverbindung oder eine unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung in eine aktive Übergangsmetallverbindung zu überführende Vorstufe einer derartigen Verbindung. Derartige Metallkomplexe sind in WO2006122563 offenbart, insoweit wird auf die dortige Offenbarung beispielsweise auf S. 4 Z. 31 bis S. 5 Z. 6 Bezug genommen. Bevorzugt sind Verbindungen der Übergangsmetalle Rhodium und Iridium, besonders bevorzugt sind Rhodiumverbindungen. Beispiele für insbesondere geeignete Rhodiumverbindungen sind $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{RhBr}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$, $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$. (OAc bedeutet Acetatrest, Acac bedeutet Acetylacetonatrest)

15

Bei der ionischen Flüssigkeit handelt es sich um die in den Absätzen [0022] bis einschließlich [0027] von EP 1883 616 B1 beschriebenen Verbindungen. Auf diese Schrift wird insofern Bezug genommen. Ferner kann es sich anstatt dieser konventionellen ionischen Flüssigkeiten auch um unter Normalbedingungen feste und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssige organische Salze handeln, vorzugsweise um ein Phosphoniumsalz mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C, bevorzugt ein quarternäres Phosphoniumsalz mit vier unabhängig voneinander ausgewählten aliphatischen oder aromatischen Resten mit 1 bis 20 C Atomen mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C, insbesondere bevorzugt um Tetraalkylphosphoniumiodid mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C.

30

Bei dem Trägermaterial für den erfindungsgemäßen Katalysator handelt es sich um poröse und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung inerte Materialien. Beispiele für derartige Trägermaterialien sind SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Bevorzugt handelt es sich um SiO_2 , besonders bevorzugt um pyrogen erzeugte SiO_2 sowie daraus hergestellte Formkörper. Derartige Formkörper sind be-

35

reits in WO 2008/071612 beschrieben. Insoweit wird auf die dortige Offenbarung beispielsweise auf S. 4 Z. 30 bis S. 17. Z. 14 Bezug genommen. Die Trägermaterialien können in jeder für Katalysatoren bekannten Form vorliegen, beispielsweise als Pulver, Granulat oder als Formkörper wie Stränge, Zylinder, Pellets, Ringe, Multi-Loch-Ringe, Kugeln, Sattelkörper, Räder, Sessel, Schaumkörper oder Waben, besonders geeignet sind zylindrische Extrudate wie Zylinder oder Ringe. Die Katalysatorträger können über verschiedene Formgebungstechniken wie zum Beispiel Extrusion, Agglomeration, Granulation, Pressen oder Pelletieren gewonnen werden. Der poröse Katalysatorträger kann auch auf einem nicht porösen Trägerkörper als Schicht aufgetragen sein. Der daraus resultierende Schalenkatalysatorformkörper (katalytisch aktive Komponente aus SILP Katalysator, ionischer Flüssigkeit und porösem SILP-Katalysatorträger auf einem unporösen Formkörper) wird dann wie ein Vollkatalysatorformkörper behandelt.

Vorzugsweise wird das Füllmittel in einer derartigen Menge zugesetzt, dass die Poren des Katalysators zu mehr als 80%, besonders bevorzugt zu mehr als 90% des Porenvolumens, insbesondere bevorzugt zu etwa 100% des Porenvolumens gefüllt werden.

Die o.g. Medien zur Befüllung des Porenvolumens können bei der Imprägnierung des porösen Trägermaterials mit den Katalysatorkomponenten (Metallkomplex und ionischer Flüssigkeit) zur Herstellung des Katalysators mit dem verwendeten Lösungsmittel zugegeben werden und verbleiben bei der Trocknung auf dem Katalysator. In einer weiteren Ausführungsform können die Medien zur Befüllung des Porenvolumens auch auf einen bereits getrockneten Katalysator in einem weiteren Imprägnierungsschritt aufgebracht werden und verbleiben in analoger Weise auf dem Katalysator.

Ein derart behandelter Katalysator wird anschließend durch sequenzielle Befüllung und Druckabgleich in die einzelnen Rohre eines technischen Rohrbündelreaktors überführt.

5 Bei dem Reaktor handelt es sich vorzugsweise um einen Rohrbündelreaktor mit mehr als 1000 Reaktionsrohren, die jeweils einen Durchmesser zwischen 15 und 50 mm und eine Länge zwischen 0,5 und 15 m aufweisen. Aufgrund der großen Anzahl an Reaktionsrohren bzw. zu der Befüllung des Reaktors notwendigen Arbeitsschritten nimmt die Befüllung eines solchen Reaktors üblicherweise zwischen 0,5 und 5 Tagen in Anspruch.

10 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

15

Trägermaterial

Die Trägermaterialien aus pyrogener Kieselsäure wurden hergestellt wie in WO2008071612 Beispiel 21 beschrieben. Das Trägermaterial weist eine spezifische Oberfläche nach BET von 203 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen $0,76 \text{ mL g}^{-1}$ auf. Das Material wurde durch Mahlung und fraktionierte Siebung auf eine Korngrößenverteilung von 100 bis 250 μm eingestellt.

20

Vergleichsbeispiel

25 Zur Herstellung des Katalysators wurde eine entsprechende Menge der Rhodiumverbindung Di- μ -iodo-tetracarbonyldirrhodium(I) und der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid mit einem dem Porenvolumen des porösen Trägermaterials entsprechenden Volumen an Methanol auf das Trägermaterial imprägniert und das Methanol im Vakuum bei 0,1 mbar und 60 °C für 12 h entfernt. Der so hergestellte Katalysator wies einen Rhodiumanteil von 2,45 Gew.-% und einen Porenfüllgrad an ionischer Flüssigkeit von 42 Vol.-% auf.

30

Zur Untersuchung wurden 250 mg des beschriebenen Katalysators mit 100 NmL/min eines Gasgemischs bestehend aus 10,6 Mol-% Me-

35

thanol und 2.0 Mol-% Iodmethan in Kohlenmonoxid mit 8,7 Mol-% Methan als internen Standard in einem Titan-Reaktor mit 4 mm Innendurchmesser bei einer Temperatur von 190 °C und einem Reaktionsüberdruck von 20 bar zur Reaktion gebracht. Die Analyse

5 der Produkte erfolgte mittels Gaschromatographie.

Die dabei mit dem Katalysator im stationären Betrieb erzielten Raum-Zeit-Leistung der Summe der Acetyl-Spezies (Essigsäure + Essigsäuremethylester) gerechnet als Essigsäure lag zwischen 1000 und 1500 $\text{g}_{\text{AcOH}} \text{L}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

10

Erfindungsgemäßes Beispiel

Zur Herstellung des Katalysators wurde eine entsprechende Menge der Rhodiumverbindung Di- μ -iodo-tetracarbonyldirrhodium(I) und der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid mit

15 einem dem Porenvolumen des porösen Trägermaterials entsprechenden Volumen an Methanol auf das Trägermaterial imprägniert und das Methanol im Vakuum bei 0,1 mbar und 60 °C für 12 h entfernt. Der so hergestellte Katalysator wies einen Rhodiumanteil von 2,45 Gew.-% und einen Porenfüllgrad an ionischer Flüssigkeit

20 keit von 42 Vol.-% auf. Der Katalysator wurde vor der Überführung in den Versuchsreaktor mit einer dem verbleibenden Porenvolumen entsprechenden Menge Essigsäure imprägniert.

Zur Untersuchung wurden 250 mg des beschriebenen Katalysators mit 100 NmL/min eines Gasgemischs bestehend aus 10,6 Mol-% Methanol und 2.0 Mol-% Iodmethan in Kohlenmonoxid mit 8,7 Mol-%

25 Methan als internen Standard in einem Titan-Reaktor mit 4 mm Innendurchmesser bei einer Temperatur von 190 °C und einem Reaktionsüberdruck von 20 bar zur Reaktion gebracht. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels Gaschromatographie.

30 Die dabei mit dem Katalysator im stationären Betrieb erzielten Raum-Zeit-Leistung der Summe der Acetyl-Spezies (Essigsäure + Essigsäuremethylester) gerechnet als Essigsäure lag im Mittel bei 2300 $\text{g}_{\text{AcOH}} \text{L}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Die Beispiele zeigen, dass der identisch präparierte Katalysator selbst bei der nur etwa 30 Sekunden dauernden Befüllung eines Versuchsreaktors gegenüber dem mit Essigsäure geschützten Katalysator signifikant an Aktivität verliert. Es ist offensichtlich, dass bei einer mindestens 2 Tagen dauernden Befüllung eines technischen Produktionsreaktors ein noch erheblich höherer Aktivitätsverlust auftritt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Befüllen eines technischen Reaktors mit einem SILP Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass der SILP Katalysator mit einem Füllmittel, das unter Normalbedingungen flüssig und unter Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüchtig ist, bedeckt wird und ein derart behandelter Katalysator in den Reaktor gefüllt und der Reaktor verschlossen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Füllmittel um eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen mit einem Normalsiedepunkt von 30 bis 180 °C, bevorzugt von 50 bis 150 °C handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmittel bei 25 °C und 0,1 MPa flüssig ist und bei 200 °C einen Dampfdruck zwischen 0,5 und 5 MPa aufweist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Füllmittel um eine Verbindungen handelt, die bei der Carbonylierung carbonylierbarer Substanzen mit dem Katalysator als Edukt, Intermediat oder Endprodukt auftritt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Füllmittel um Essigsäure und/oder Methanol handelt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass der SILP Katalysator aus einem unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung aktiven Metallkomplex und einer ionischen Flüssigkeit auf einem porösen inerten Trägermaterial besteht.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ionischen Flüssigkeit um ein unter Normalbedingungen festes und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung flüssiges organisches Salz handelt, vorzugsweise um ein Phosphoniumsalz mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C, bevorzugt ein quarternäres Phosphoniumsalze mit vier unabhängig voneinander ausgewählten aliphatischen oder aromatischen Resten mit 1 bis 20 C Atomen mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C, insbesondere bevorzugt um Tetraalkylphosphoniumiodid mit einem Schmelzpunkt zwischen 120 und 200 °C.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmittel in einer derartigen Menge zugesetzt wird, dass die Poren des Katalysators zu mehr als 80%, bevorzugt zu mehr als 90% des Porenvolumens, insbesondere bevorzugt zu etwa 100% des Porenvolumens gefüllt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem technischen Reaktor um einen Rohrbündelreaktor mit mehr als 1000 Reaktionsrohren, die jeweils einen Durchmesser zwischen 15 und 50 mm und eine Länge zwischen 0,5 und 15 m aufweisen, handelt, dessen Befüllung üblicherweise zwischen 0,5 und 5 Tagen in Anspruch nimmt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor zur Herstellung einer Alkansäure vorzugsweise Essigsäure durch Carbonylierung eines entsprechenden um ein Kohlenstoffatom kürzeren Alkohols, vorzugsweise Methanol, in der Gasphase in technischem oder großtechnischem Maßstab genutzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/052626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J31/02 B01J31/16 B01J31/22 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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/122563 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]; RIISAGER ANDERS [DK]; FEHRMANN RASMUS [DK] 23 November 2006 (2006-11-23) cited in the application page 13, line 1 - line 14; example 1 -----	1-10
X	DE 10 2009 029284 A1 (EVONIK OXENO GMBH [DE]) 10 March 2011 (2011-03-10) paragraph [0050] - paragraph [0051] paragraph [0053] -----	1-4,6-10
X	DE 10 2010 036631 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]) 26 January 2012 (2012-01-26) paragraph [0110] paragraph [0112] -----	1-4,6,7,9,10
<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 "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	Date of mailing of the international search report	
9 April 2013	29/04/2013	
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 Klaes, Daphne	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006122563 A1	23-11-2006	AT 444273 T AU 2006246838 A1 BR PI0610858 A2 CA 2608909 A1 DK 1883616 T3 EA 200702547 A1 EP 1883616 A1 ES 2332816 T3 JP 2008540107 A KR 20080036955 A NZ 564148 A PT 1883616 E US 2009030229 A1 WO 2006122563 A1	15-10-2009 23-11-2006 03-08-2010 23-11-2006 14-12-2009 28-04-2008 06-02-2008 12-02-2010 20-11-2008 29-04-2008 29-01-2010 24-11-2009 29-01-2009 23-11-2006

DE 102009029284 A1	10-03-2011	AR 078268 A1 CN 102481563 A DE 102009029284 A1 EP 2475458 A1 JP 2013503746 A US 2013030233 A1 WO 2011029691 A1	26-10-2011 30-05-2012 10-03-2011 18-07-2012 04-02-2013 31-01-2013 17-03-2011

DE 102010036631 A1	26-01-2012	DE 102010036631 A1 WO 2012013606 A1	26-01-2012 02-02-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/052626

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J31/02 B01J31/16 B01J31/22 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/122563 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]; RIISAGER ANDERS [DK]; FEHRMANN RASMUS [DK] 23. November 2006 (2006-11-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeile 1 - Zeile 14; Beispiel 1 -----	1-10
X	DE 10 2009 029284 A1 (EVONIK OXENO GMBH [DE]) 10. März 2011 (2011-03-10) Absatz [0050] - Absatz [0051] Absatz [0053] -----	1-4,6-10
X	DE 10 2010 036631 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]) 26. Januar 2012 (2012-01-26) Absatz [0110] Absatz [0112] -----	1-4,6,7,9,10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"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
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. April 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/04/2013
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 Klaes, Daphne

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006122563 A1	23-11-2006	AT 444273 T	15-10-2009
		AU 2006246838 A1	23-11-2006
		BR PI0610858 A2	03-08-2010
		CA 2608909 A1	23-11-2006
		DK 1883616 T3	14-12-2009
		EA 200702547 A1	28-04-2008
		EP 1883616 A1	06-02-2008
		ES 2332816 T3	12-02-2010
		JP 2008540107 A	20-11-2008
		KR 20080036955 A	29-04-2008
		NZ 564148 A	29-01-2010
		PT 1883616 E	24-11-2009
		US 2009030229 A1	29-01-2009
		WO 2006122563 A1	23-11-2006

DE 102009029284 A1	10-03-2011	AR 078268 A1	26-10-2011
		CN 102481563 A	30-05-2012
		DE 102009029284 A1	10-03-2011
		EP 2475458 A1	18-07-2012
		JP 2013503746 A	04-02-2013
		US 2013030233 A1	31-01-2013
		WO 2011029691 A1	17-03-2011

DE 102010036631 A1	26-01-2012	DE 102010036631 A1	26-01-2012
		WO 2012013606 A1	02-02-2012
