

(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
12. November 2009 (12.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/135942 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 8/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055613

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Mai 2009 (08.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 023 042.1 9. Mai 2008 (09.05.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUSINGER, Günter [DE/DE]; Untertaxetweg 29, 82131 Gauting (DE). URBANCIC, Michael [US/US]; 3228 Broeck Pointe Cir., Louisville, Kentucky 40241 (US). FRIDMAN, Vladimir [US/US]; 418 Glensford Dr., Louisville, Kentucky 40425 (US).

(74) Anwälte: GRITSCHNEDER, Martin et al.; Abitz & Partner, Hörselbergstrasse 5, 81628 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

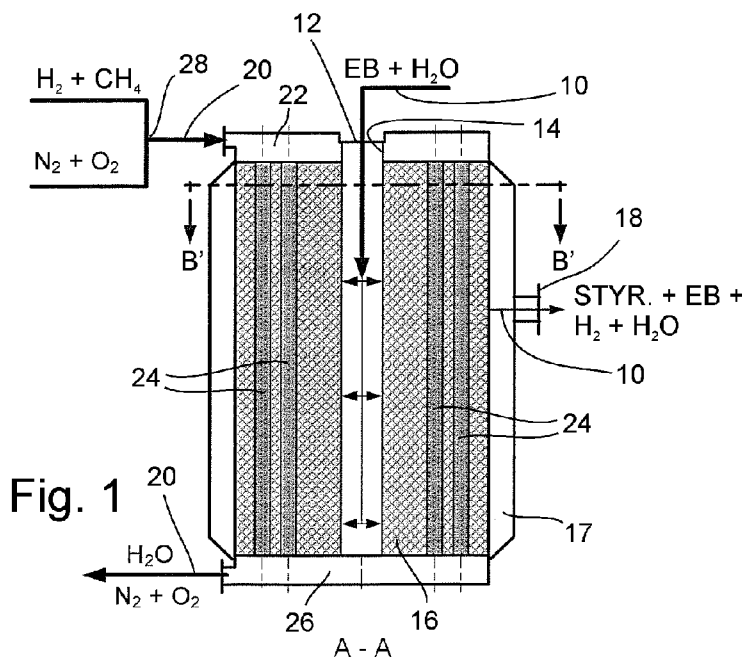
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE SEMI-ADIABATIC, SEMI-ISOTHERMIC IMPLEMENTATION OF AN ENDOTHERMIC REACTION USING A CATALYTIC REACTOR AND DESIGN OF SAID REACTOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SEMI-ADIABATISCHEN, SEMI-ISOTHERMEN DURCHFÜHRUNG EINER ENDO-THERMEN REAKTION UNTER EINSATZ EINES KATALYTISCHEN REAKTORS UND AUSBILDUNG DIESES REAKTORS



(57) Abstract: The invention relates to an endothermic reaction that is implemented in a semi-adiabatic, semi-isothermic manner using a catalytic reactor. The reactor has a first and a second flow path (10, 20), which exchange heat between one another. In the first flow path (10), the endothermic reaction takes place on a catalyst and in the second flow path (20), the oxidation and reduction of a metal take place alternately, in order to provide the temperature required for the endothermic reaction.

(57) Zusammenfassung: Eine endotherme Reaktion wird mittels eines katalytischen Reaktors semi-adiabatisch, semi-isotherm durchgeführt. Der Reaktor weist einen ersten und einen zweiten Strömungsweg (10, 20) auf, die miteinander im Wärmeaustausch stehen. In dem ersten Strömungsweg (10) findet die endotherme Reaktion an einem Katalysator statt und in dem zweiten Strömungsweg (20) findet abwechselnd eine Oxidation und Reduktion eines Metalls statt, um die für die endotherme Reaktion notwendige Temperatur bereitzustellen.

WO 2009/135942 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

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

Beschreibung

Verfahren zur semi-adiabatischen, semi-isothermen Durchführung einer endothermen Reaktion unter Einsatz eines katalytischen Reaktors und Ausbildung dieses Reaktors

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur semi-adiabatischen, semi-isothermen Durchführung einer endothermen Reaktion unter Einsatz eines katalytischen Reaktors, der einen ersten und einen zweiten Strömungsweg aufweist, die miteinander im Wärmeaustausch stehen, wobei in dem ersten Strömungsweg die endotherme Reaktion an einem Katalysator stattfindet und in dem zweiten Strömungsweg eine exotherme Reaktion stattfindet, um die für die endotherme Reaktion notwendige Temperatur bereitzustellen. Die Erfindung betrifft ferner einen für die Durchführung des Verfahrens geeigneten Reaktor.

Stand der Technik

- [0002] Reaktoren werden allgemein für verschiedenste Arten katalytischer Reaktionen verwendet. Die Verwendung radialer Reaktoren ist aus US-A-4,880,603 und US-A-5,250,270 bei Anlagen zur Ammoniak-Synthese bekannt.
- [0003] Ein verbreitetes endothermes chemisches Verfahren, bei dem radiale Reaktoren eingesetzt werden, ist die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, z.B. die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Bei diesem Verfahren wird Ethylbenzol mit überhitztem Dampf bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Dehydrierungskatalysators, z.B. Eisenoxid, zur Bildung von Styrol umgesetzt. Ein solches Verfahren ist aus US-A-4,551,571 und US-A-6,096,937 bekannt. Die Konversion vom Ethylbenzol zu Styrol wird in industriellen Anlagen normalerweise nicht in einem einzigen Reaktor, sondern in einer Reihe hintereinander geschalteter radialer Reaktoren durchgeführt. Radiale Reaktoren zur Herstellung von Styrol sind aus US-A-3,475,508, US-A-3,515,763 und US-A-3,918,918 bekannt. Solche radialen Reaktoren sind im Allgemeinen längliche, zylindrische, vertikale Konstruktionen, die sehr groß sein können und einen Durchmesser von 1,5 bis 6 m oder mehr und eine Höhe von 1,5

bis 30 m oder mehr aufweisen. Solche Reaktoren sind aus JP-A-49039971 und JP-A49039972 bekannt.

[0004] Da die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol endotherm ist, nimmt die Temperatur des Katalysators und der Ausgangsmaterialien vom Anfang zum Ende des ersten Strömungswegs hin ab, d.h. vom Anfang zum Ende des Katalysatorbetts. Z.B beträgt in einer adiabatischen Anlage mit zwei hintereinander geschalteten Reaktoren die Eintrittstemperatur des Ethylbenzol-Dampf-Gemisches in den ersten Reaktor 615°C und die Austrittstemperatur des ersten Reaktors 534°C. Das austretende Gasgemisch aus dem ersten Reaktor wird aufgeheizt und die Eintrittstemperatur in den zweiten Reaktor beträgt 620°C und die Austrittstemperatur des zweiten Reaktors 563°C. Die Konversionsrate von Ethylbenzol über das Katalysatorbett im ersten Reaktor beträgt 38,5 Gew.%. Die gesamte Konversionsrate von Ethylbenzol über beide Reaktoren beträgt 65,8 Gew.%. Nach Abkühlen des Produktstromes verbleiben gasförmige Komponenten im Abgasstrom, wie zum Beispiel Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen und nicht-kondensierte Rest an Wasser, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Styrol. Die Zusammensetzung des trockenen Abgases der Hauptkomponenten beträgt 95,9 Mol% Wasserstoff, 3,2 Mol% Kohlendioxid, 0,1 Mol% Kohlenmonoxid, 0,5 Mol% Methan, 0,3 Mol% Ethylen. Stickstoff wurde nicht berücksichtigt, da es in geringen Mengen als Spülgas eingesetzt wird.

[0005] Die EP 0 871 537 B1 offenbart verschiedene katalytische Verfahren deren Gemeinsamkeit die Verwendung eines Sauerstoffübertragungsmaterial darstellt, welches im reduzierten Zustand leicht oxidierbar bzw. im oxidierten Zustand leicht reduzierbar ist, und das abwechselnd oxidiert bzw. reduziert wird. Als Sauerstoffübertragungsmaterial werden insbesondere Metalle, wie Silber, Kupfer oder Eisen bzw. deren Oxide genannt. Die bei der Oxidation des Sauerstoffübertragungsmaterials entstehende Wärme wird genutzt um flüchtige organische Substanzen freizusetzen, um den Kaltstart von Katalysatoren zu ermöglichen oder um die nötige Energie bei der Produktion von Wasserstoff bereitzustellen. Die

exotherme und die endothermen Reaktionen laufen in jedem der vorgeschlagenen katalytischen Verfahren in der gleichen Reaktionskammer ab.

- [0006] Die EP 0 457 352 A1 offenbart einen zylinderförmigen Reaktor zur Durchführung exothermer Reaktionen mit zwei räumlich getrennten, quer zueinander verlaufenden und in Wärmekontakt stehenden Strömungswegen. Das Reaktionsmedium wird nacheinander durch beide Strömungswege geleitet. Die exotherme Reaktion findet allerdings nur in einem der beiden Strömungswege statt. Das Reaktionsmedium im anderen Strömungsweg dient ausschließlich dazu, die bei der exothermen Reaktion entstehende Wärme aufzunehmen und abzuleiten. In der EP 0 457 352 A1 wird kein Verfahren offenbart, durch das die für eine endotherme Reaktion benötigte Wärmeenergie bereitgestellt werden kann.
- [0007] Die US 6 620 386 B1 offenbart ebenfalls einen Reaktor mit einem ersten Strömungsweg der quer zu einem zweiten Strömungsweg verläuft, wobei die Strömungswege miteinander in Wärmeaustauschbeziehung stehen. Der Reaktor kann zur Umsetzung von Ethylbenzol zu Styrol eingesetzt werden. Die zur Durchführung des endothermen Prozesses benötigte Wärme wird dem Reaktor durch überhitzten Dampf, durch Verbrennung oder durch ein elektrisches Heizelement zugeführt.
- [0008] JP 06-111838 A und US 6 482 375 B1 beschreiben Reaktoren zur gleichzeitigen Durchführung einer exothermen sowie einer endothermen Reaktion in benachbarten Reaktionsleitungen zum Wärmeaustausch. Die endotherme Reaktion ist hierbei eine Reformierungsreaktion (JP '838) oder die Dehydrogenierung von Ethylbenzol zu Styrol (US '375). Die exotherme Reaktion ist in beiden Fällen eine Verbrennungsreaktion. Die Reaktionsleitungen verlaufen parallel zueinander.
- [0009] Die US 5 567 398 A offenbart einen Reaktor zur Durchführung von endothermen Reaktionen. Die zur Durchführung der exothermen Reaktion benötigte Wärme wird durch die Verbrennung von Treibstoff und Luft in einer Verbrennungskammer erzeugt. Wird der Reaktor zur Gewinnung von Wasserstoff eingesetzt, so kann ein zusätzliches katalytisches Material eingesetzt werden, welches einerseits die Wasserstoffausbeute erhöht

und andererseits den Kohlenmonoxidausstoß verringert. Die Reaktionsleitungen verlaufen parallel zueinander.

- [0010] Die US 6 180 846 B1 beschreibt die indirekte Zuführung von Wärme in eine erste Reaktionszone, in der eine endotherme Reaktion stattfindet, durch Inkontaktbringen der Reaktanden mit in einer zweiten Reaktionszone gebildeten Verbrennungsgasen. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Ethylbenzol durch katalytische Dehydrogenierung zu Styrol. Die hierfür erforderliche Wärme wird durch Verbrennung des bei dieser Reaktion entstandenen Wasserstoffs erzeugt. Die beiden Reaktionszonen sind parallel zueinander angeordnet.
- [0011] Aus US-A-2007/0054801 ist ein Dehydrierungskatalysatorbettsystem zur Olefin-Herstellung bekannt, das mit einem üblichen Chromoxid/Aluminiumoxid- Dehydrierungskatalysator arbeitet und eine zusätzliche Komponente enthält, die katalytisch inert für die Dehydrierungsreaktion oder Seitenreaktionen ist, die jedoch Wärme erzeugt, wenn sie reduzierenden oder oxidierenden Reaktionsbedingungen ausgesetzt wird. Die Wärme erzeugende, inerte Komponente kann zum Beispiel eine ähnliche Dichte und Wärmekapazitäten wie α -Aluminiumoxid haben, und kann insbesondere Kupferoxid auf einem Aluminiumoxid-Träger sein, wobei das Kupferoxid wenigstens 8 Gew.-% der wärmeerzeugenden, inerten Komponente ausmacht. Ähnlich wie bei dem aus US-A-2,419,997 bekannten Houdry-Verfahren erfolgt die Dehydrierung in mehreren Stufen, wobei das Katalysatorbett evakuiert, mit Wasserstoff reduziert und wieder evakuiert wird und dann ein aliphatischer Kohlenwasserstoff eingeführt und dehydriert wird, worauf das Katalysatorbett mit Dampf gespült und regeneriert wird. Dieser Zyklus wird wiederholt, wobei mit der Reduzierung begonnen wird.
- [0012] Man könnte daran denken, die Temperatur im Auslassbereich des Katalysatorbetts durch den Einbau von Wärmetauscherrohren zu erhöhen. Die Installation von Wärmetauscherrohren nur im Auslassbereich des Katalysatorbetts würde das Temperaturprofil jedoch nicht wesentlich verbessern, solange herkömmliche Verfahren zur Wärmeerzeugung

eingesetzt würden. Die Führung von Verbrennungsgasen durch Rohre mit kleinem Durchmesser würde nämlich zu einer Überhitzung des Einlassbereichs der Rohre und zu niedrigen Temperaturen im Auslassbereich der Rohre führen, also zu einem großen Temperaturgradienten längs der Wärmetauscherrohre und in dem Katalysatorbett, wodurch sich wiederum die Selektivität verschlechtern würde.

Darstellung der Erfindung

- [0013] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist ein Verfahren zur Durchführung einer endothermen Reaktion unter Einsatz eines katalytischen Reaktors, das im Wesentlichen semi-adiabatisch und semi-isotherm ist.
- [0014] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass der zweite Strömungsweg Metall/Metalloxid auf einem Träger enthält und in dem zweiten Strömungsweg abwechselnd das Metall oxidiert und das Metalloxid reduziert werden. Der Träger kann insbesondere Partikel oder die Innenseite von Rohren sein. Die beiden Strömungswege haben zwar zueinander thermischen Kontakt, sie sind dabei aber räumlich voneinander getrennt.
- [0015] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist das Volumen des zweiten Strömungswegs mit Partikeln gefüllt, die mit dem Metall oder Metalloxid versehen sind, oder sind die Innenseiten der den zweiten Strömungsweg begrenzenden Wände mit dem Metall/Metalloxid beschichtet, das sich reduzieren bzw. oxidieren lässt. Der Katalysator wird zyklisch betrieben, und zwar mit Reduktions- und Oxidationsphasen, wobei die abwechselnde Oxidierung und Reduzierung von Metall bzw. Metalloxid in dem zweiten Strömungsweg so gesteuert wird, dass die gewünschte Temperatur erzielt wird. Die Länge der Reduktions- und Oxidationsphasen hängt auch von der Größe des Reaktors und der Größe der Partikel ab. Je größer der Reaktor und je größer die Metall/Metalloxid-Partikel sind, desto länger sind die Reduktions- und Oxidationsphasen. Ein Zyklus, der aus einer Reduktionsphase und einer Oxidationsphase besteht, kann zwischen 3

Sekunden und 15 Minuten dauern. Vorzugsweise liegt seine Dauer zwischen 1 und 2 Minuten.

- [0016] Dadurch, dass die Wärme über den zweiten Strömungsweg verteilt erzeugt wird, bildet sich innerhalb des zweiten Strömungswegs kein Temperaturgradient aus, sondern ist die Temperatur entlang des zweiten Strömungswegs konstant also semi-isotherm. Die innerhalb des zweiten Strömungswegs erzeugte Wärme wird auch praktisch vollständig in dem ersten Strömungsweg aufgenommen und dringt daher nicht nach außen, so dass das Verfahren semi-adiabatisch ist.
- [0017] Im Allgemeinen ist der Reaktor zylindrisch und vorzugsweise verläuft der erste Strömungsweg von der Mitte des zylindrischen Reaktors radial von innen nach außen, wobei die Zuführung der Reaktanten durch einen axialen, zentralen Kanal des Reaktors erfolgt. Der zweite Strömungsweg verläuft dagegen vorzugsweise achsparallel in Wärmetauscherrohren. Durch die Anordnung der Wärmetauscherrohre kann der Temperaturverlauf innerhalb des ersten Strömungswegs gesteuert werden. Die achsparallelen Wärmetauscherrohre des zweiten Strömungswegs sind daher in dem Bereich des Reaktors angeordnet, in dem die Temperatur des ersten Strömungswegs erhöht werden soll. Da auf dem ersten Strömungsweg, d.h. dem Katalysatorbett, eine endotherme Reaktion stattfindet, sinkt die Temperatur normalerweise zum Ende des ersten Strömungswegs hin ab. Durch Anordnung der Wärmetauscherrohre innerhalb des ersten Strömungswegs kann dieser Temperaturabfall kompensiert werden, so dass eine sehr gleichmäßige Temperaturverteilung entlang des ersten Strömungswegs erreicht wird. Dadurch kann über den gesamten Verlauf des ersten Strömungswegs die Temperatur auf dem Wert gehalten werden, der für die durchgeführte endotherme Reaktion optimal ist und die höchste Ausbeute oder Konversion ergibt.
- [0018] Der Rohrdurchmesser kann zwischen 10 mm und 20 cm liegen und die Anzahl der Rohre kann zwischen 10 und 10.000 liegen, wobei die Anzahl umso größer ist, je kleiner der Rohrdurchmesser ist. Die Rohre sind im Allgemeinen rund, können jedoch jeden beliebigen Querschnitt haben. Bei

einem länglichen rechteckigen Querschnitt ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen größer als bei einem runden Querschnitt, so dass dann auch die Wärmeabgabe erhöht ist.

- [0019] In den Zuführleitungen der Wärmetauscherrohre sind Ventile installiert, die ein schnelles Umschalten von einem sauerstoffhaltigen Gas wie Luft auf ein reduzierendes Gas, z.B. ein Wasserstoff enthaltendes Gas ermöglichen, wobei vorzugsweise dazwischen eine Spülung des Systems mit Stickstoff, Wasserdampf oder einem inerten Gas erfolgt.
- [0020] Das für die Wärmeerzeugung verwendete Metall wird auf der Basis der Kinetik der Oxidations- und Reduktionsreaktionen ausgewählt, da es wichtig ist, diese Reaktionen so schnell wie möglich durchzuführen. Außerdem muss das Metall eine ausreichende Stabilität in reduzierender und oxidierender Umgebung besitzen. Während der Reduktions- und Oxidationszyklen erzeugt das in den Wärmetauscher eingebrachte Material Wärme, die durch Wärme erzeugendes Material gespeichert und direkt auf die Wärmetauschflächen übertragen werden kann. In diesem Fall überträgt der stark erhitze Feststoff die Wärme auf die Wärmetauschflächen und die Gasgemische, die während der Reduktion und Oxidation erzeugt werden.
- [0021] Als Metalle des Oxidations-/Reduktions-Zyklus kommen die in der US-A-2007/0054801 erwähnten Metalle in Frage, insbesondere Kupfer, Wismut, Chrom und Nickel. Bei ihren Oxiden ist die Reduktion mit Wasserstoff oder Methan exotherm. Infrage kommen auch Eisen, Molybdän, Zink, Kobalt, Zinn, Cer und Mangan. Bei diesen Metallen ist die Reduktion mit Wasserstoff oder Methan leicht endotherm. Da die Oxidationsreaktion bei allen erwähnten Metallen exotherm ist, ergibt sich für den gesamten Oxidations-/Reduktions-Zyklus immer ein exothermer Effekt.
- [0022] Das bevorzugte Metall ist Kupfer. Es liegt vorzugsweise z.B. zu 10 Gew.-% auf einem Träger aus α -Aluminiumoxid vor, wobei der Träger Kugelform, Ringform oder Tablettenform haben kann oder ein Extrudat mit beliebiger Querschnittsform, zum Beispiel einem sternförmigen Querschnitt (Ribtrusion), sein kann.

- [0023] Die Rohre können auch auf der Innenseite mit einem Wash-Coating aus dem Metall bzw. Metalloxid versehen sein.
- [0024] Die Gleichungen für die Reduktion und Oxidation sind bei Verwendung eines Wasserstoff-Methan-Gemisches als Reduktionsgas und Sauerstoff als Oxidationsgas folgende:
Reduktion: $\text{MeO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{H}$
Oxidation: $\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO} + \Delta\text{H}$
- [0025] Die Gesamtmenge an Wärme, die während eines Zyklus produziert wird, ist die Summe der Reduktions- und Oxidationsenthalpie.
- [0026] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der bei der Dehydrierung von Ethylbenzol gebildete Wasserstoff aus dem Styrol/Ethylbenzol/Wasserdampf/Wasserstoff-Gemisch für die Reduktionsphase eingesetzt und kann gegebenenfalls auch mit Methan versetzt werden.
- [0027] Die für die Reduktion und Oxidation verwendeten Metallverbindungen können entweder in die Rohre eingebracht werden, wobei dann die endotherme Reaktion in dem Raum des Reaktors stattfindet, der die Rohre umgibt. Umgekehrt kann die für die Reduktion und Oxidation verwendete Metallverbindung in den Raum des Reaktors, der die Rohre umgibt, eingefüllt werden, wobei dann die endotherme Reaktion innerhalb der Rohre stattfindet.
- [0028] Für eine effizientere Dehydrierung ist ein niedrigerer Druckverlust wichtig. Da kleine Katalysatorpellets einen hohen Druckverlust bewirken, sollte eine bestimmte Größe der Katalysatorpellets nicht unterschritten werden. Der Druckverlust hängt jedoch auch von der Länge des ersten Strömungswegs ab, d.h. bei einem zylindrischen Reaktor von dessen Radius, der gleich der Betttiefe ist. Bei einer Betttiefe von 80 bis 90 cm kann die Größe der Katalysatorpellets zum Beispiel 2 bis 6 mm betragen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

- [0029] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:
Figur 1 im Vertikalschnitt einen Reaktor für die Dehydrierung von Ethylbenzol, bei dem die zusätzliche Wärme innerhalb der

Wärmetauscherrohre erzeugt wird, und

Figur 2 im Horizontalschnitt den Reaktor von Fig. 1.

Weg(e) zur Ausführung der Erfindung

- [0030] Der in den Figuren 1 und 2 dargestellte Reaktor ist im Wesentlichen zylindrisch. Er weist einen ersten Strömungsweg 10 und einen zweiten Strömungsweg 20 auf, die voneinander räumlich getrennt sind und die zueinander nur in thermischen Kontakt stehen.
- [0031] Der erste Strömungsweg 10 verläuft von einem Einlass 12, der in der Mitte der Oberseite des Reaktors beginnt und sich durch ein Einlassrohr 14 axial durch den Reaktor erstreckt, durch den Innenraum 16 des Reaktors zu einem Ringraum 17, von dem ein Auslass 18 auf dem Umfang des Reaktors wegführen. In der Wand des Einlassrohrs 14 und in der inneren zylindrischen Wand des Ringraums 17 befinden sich Durchbrechungen, die einen Gasdurchtritt ermöglichen.
- [0032] Der zweite Strömungsweg 20 verläuft ausgehend von einem Einlasssammelraum 22 am Kopf des Reaktors durch Wärmetauscherrohre 24 zu einem Auslasssammelraum 26 am Boden des Reaktors. In den Zuführleitungen zu dem Einlasssammelraum sind Ventile 28 installiert, die ein schnelles Umschalten von einem sauerstoffhaltigen Gas wie Luft auf ein Methan/Wasserstoff-Gemisch und dazwischen auf ein Spül-Gas wie Stickstoff oder Wasserdampf ermöglichen. Die Wärmetauscherrohre 24 sind in dem das Einlassrohr 14 umgebenden Raum 16 in zwei konzentrischen Kreisen achsparallel angeordnet. Die Wärmetauscherrohre 24 kreuzen den ersten Strömungsweg 10 und ermöglichen eine Wärmeübertragung oder Wärmeaustausch zwischen erstem und zweitem Strömungsweg 10, 20. Die Wärmetauscherrohre 24 sind überwiegend im Mittelbereich des ersten Strömungswegs 10 angeordnet, um dort die ansonsten auftretende Temperaturniedrigung zu kompensieren. Der Radius der konzentrischen Kreise, auf denen die Wärmetauscherrohre 24 angeordnet sind, beträgt daher 50 bis 95 % des Radius des Reaktors.
- [0033] Da der Temperaturabfall zu Beginn des ersten Strömungsweges 10 am stärksten ist, ist es bisweilen zweckmäßig, die Wärmetauscherrohre 24 bereits bei 20 % des Radius des Reaktors anzuordnen.

- [0034] Über den Einlass 12 wird Ethylbenzol und überhitzter Wasserdampf (EB + H₂O) einer Temperatur zwischen 580 und 650 °C zugeführt. Durch die Durchbrechungen in der Wand des Einlassrohrs 14 tritt das Ethylbenzol-Dampf-Gemisch in den Raum 16 des Reaktors ein, der mit Pellets eines Dehydrierungskatalysators gefüllt. Bei dem Dehydrierungskatalysator handelt es sich um ein Eisen-Kalium-basiertes System. In den Wärmetauscherrohren 24 befinden sich Pellets aus einem Träger aus α -Aluminiumoxid versehen mit Kupfer, wobei das Kupfer einen Anteil von 8 Gew.% der Pellets ausmacht. Das Gemisch aus dem gebildeten Styrol, dem restlichem Ethylbenzol, Wasserstoff und Wasserdampf (STYR. + EB + H₂ + H₂O) wird durch den Auslass 18 abgezogen.
- [0035] Die Konversion von Ethylbenzol in Styrol und Wasserstoff ist endotherm, so dass die Temperatur des Ethylbenzol-Dampf-Gemisches beim Durchgang durch die Schüttung des Dehydrierungskatalysators abnehmen würde. Diese Temperaturabnahme wird durch die Zufuhr von Wärme kompensiert, die in den Wärmetauscherrohren 24 durch eine schnelle Abfolge von Oxidations- und Reduktionsreaktionen eines Metalls bzw. eines Metalloxids erzeugt wird. In den Wärmetauscherrohren 24 befinden sich Pellets mit einem geträgerten Metall. Über den Sammeleinlass wird während der Oxidationsphase Luft zugeführt, wodurch das Metall in den Wärmetauscherrohren 24 oxidiert. Diese Reaktion ist exotherm, so dass die Wärmetauscherrohre 24 erhitzt werden und über ihre Oberfläche die Temperatur des Gasgemisches in dem ersten Strömungsweg 10 erhöhen. Dadurch wird die Konversion der Dehydrierung am Ende des ersten Strömungswegs 10 verbessert, da ohne Wärmetauscherrohre 24 die Temperatur hier abfallen würde. Die Menge der zugeführten Luft wird so bemessen, dass nahezu die gesamten Metalloberflächen der in den Wärmetauscherrohren 24 vorhandenen Pellets oxidiert werden. Wenn dies erreicht ist, werden die Wärmetauscherrohre 24 durch Stickstoff gespült, und danach werden die Metalloberflächen der Pellets in den Wärmetauscherrohren durch die Zufuhr eines Gemisches aus Methan und Wasserstoff wieder reduziert. Durch den Wasserstoffanteil oder die

Verwendung nur von Wasserstoff kann die Wärmebilanz der Reduktionsreaktion gesteuert werden.

- [0036] In der nachfolgenden Tabelle sind Verfahrensparameter von zwei Vergleichsbeispielen und sechs erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen angegeben. Die Ausführungsbeispiele beschreiben nur den ersten Reaktor und die angegebenen Werte beziehen sich alle auf den ersten Reaktor. Die erfindungsgemäße Erwärmung mittels Wärmetauscherrohre ist nicht auf Anlagen mit einem einzigen Reaktor beschränkt und kann auch in Mehrreaktoranlagen und dort in allen Reaktoren, in einzelnen Reaktoren oder in beliebiger Kombination eingesetzt werden. Durch die Erfindung wird es allerdings ermöglicht, die Anzahl hintereinander geschalteter Reaktoren zu vermindern.
- [0037] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen der Tabelle befinden sich die Wärmetauscherrohre etwa in der Mitte des Katalysatorbettes bei einem Radius von zwischen 2,0 und 2,1 m. Der Querschnitt der Wärmetauscherrohre beträgt in diesem 0,1 m breiten Ringbereich etwa 50% der Fläche des Katalysatorbettes.
- [0038] Bei dem Ausführungsbeispiel 1a bewirkt eine Erwärmung in der Katalysatorbettmitte auf 615°C eine Ethylbenzol-Konversion von 52,6 Gew.% über das gesamte Katalysatorbett unter Beibehaltung der Reaktordimension wie im Vergleichsbeispiel 1. Um die Verminderung des aktiven Katalysatorvolumen an Dehydrierungskatalysator durch die Wärmetauscherrohre auszugleichen, wurde im Ausführungsbeispiel 1b der Außendurchmesser des Katalysatorbettes geringfügig vergrößert, um das gleiche Katalysatorvolumen wie im Vergleichsbeispiel 1 zu erreichen. Dadurch wird eine Ethylbenzol-Konversionsrate von 53,3 Gew.% erzielt.
- [0039] Selbst bei ungenügender Erwärmung in der Katalysatorbettmitte auf nur 600°C wird eine Ethylbenzol-Konversionsrate von 48,6 Gew.% für gleich bleibende Reaktordimension (Ausführungsbeispiel 2a) und 49,2 Gew.% für gleich bleibendes Katalysatorvolumen (Ausführungsbeispiel 2b) erreicht.
- [0040] Tabelle 1

Erster Reaktor	Vergleichs beispiel 1	Vergleichs beispiel 2	Ausführungs beispiel 1a	Ausführungs beispiel 1b	Ausführungs beispiel 2a	Ausführungs beispiel 2b	Ausführungs beispiel 3a	Ausführungs beispiel 3b
Innendurchmesser Dehydrierungskatalysatorbett [m]	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Radiale Position der Wärmetauscherrohre [m]	--	--	2,0 - 2,1	2,0 - 2,1	2,0 - 2,1	2,0 - 2,1	2,0 - 2,1	2,0 - 2,1
Außendurchmesser Dehydrierungskatalysatorbett [m]	2,7	2,7	2,7	2,74	2,7	2,74	2,7	2,74
Höhe des aktiven Katalysatorbettes [m]	9	9	9	9	9	9	9	9
Aktives Katalysatorvolumen [m ³]	39,6	39,6	38,1	39,7	38,1	39,7	38,1	39,7
Gesamtmenge Edukt Ethylbenzol [kg/h]	31 000	31 000	31 000	31 000	31 000	31 000	31 000	31 000
Reinheit Ethylbenzol [Gew. %]	98,7	98,7	98,7	98,7	98,7	98,7	98,7	98,7
Gesamtmenge Edukt Dampf [kg/h]	43 400	43 400	43 400	43 400	43 400	43 400	43 400	43 400
Eingangsdampfdruck [atma]	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Eintrittstemperatur [°C]	615	650	615	615	615	615	585	583
Temperatur bei 2,0 m Reaktordurchmesser			554	554	554	554	542	541
Temperatur bei 2,1 m Reaktordurchmesser			615	615	600	600	585	583
Austrittstemperatur [°C]	534	548	570	568	562	561	549	547
Ausgangsdampfdruck [atma]	0,50	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethylbenzol-Konversion [Gew. %]	38,5	49,4	52,6	53,3	48,6	49,2	38,8	38,5

[0041] Durch die erfindungsgemäße Erwärmung können die erzielten Konversionsraten für Ethylbenzol und somit die erzielbaren Styrolgehalte zu hoch werden, um zum Beispiel in der nachfolgenden, bereits vorhandenen Destillation vernünftig gehandhabt zu werden. Eine Alternative wäre die Erhöhung der Eduktströme unter Beibehaltung der

Konversionsrate, was ebenfalls zu einer erhöhten Styrolproduktion führen würde. Falls auch dies nicht möglich ist, kann einfach die Eintrittstemperatur abgesenkt werden. Im Ausführungsbeispiel 3a ergibt eine Eintrittstemperatur von 585°C mit einer Erwärmung in der Mitte des Katalysatorbetts auf 585°C eine Ethylbenzol-Konversion von 38,8 Gew.% oder im Ausführungsbeispiel 3b ergibt eine Eintrittstemperatur von 583°C mit einer Erwärmung in der Mitte des Katalysatorbetts auf 583°C eine Ethylbenzol-Konversion von 38,5 Gew.%. Das ist die gleiche Ethylbenzol-Konversionsrate wie für eine Eintrittstemperatur von 615°C ohne Erwärmung im Katalysatorbett, aber die Selektivität zu Styrol in den Anwendungsbeispielen 3a und 3b ist deutlich verbessert, da die Nebenproduktbildung bei tieferen Einlasstemperaturen niedriger ist. Im Vergleichsbeispiel 2 ohne Erwärmung im Katalysatorbett kann selbst durch eine Erhöhung der Reaktoreinlasstemperatur auf 650°C nur eine Ethylbenzol-Konversionsrate von 49,4 Gew.% erzielt werden, wobei die Nebenproduktbildung durch die hohe Reaktoreinlasstemperatur aber stark ansteigt.

Bezugszeichenliste

10 erster Strömungsweg	20 zweiter Strömungsweg
12 Einlass	22 Einlasssammelraum
14 Einlassrohr	24 Wärmetauscherrohre
16 Innenraum	26 Auslasssammelraum
17 Ringraum	28 Ventil
18 Auslass	

[0042]

Ansprüche

1. Verfahren zur semi-adiabatischen, semi-isothermen Durchführung einer endothermen Reaktion unter Einsatz eines katalytischen Reaktors, wobei der Reaktor einen ersten Strömungsweg (10) und einen zweiten Strömungsweg (20) aufweist, die miteinander im Wärmeaustausch stehen, wobei in dem ersten Strömungsweg (10) die endotherme Reaktion an einem Katalysator stattfindet, und in dem zweiten Strömungsweg (20) eine exotherme Reaktion stattfindet, um die für die endotherme Reaktion notwendige Temperatur bereitzustellen, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Strömungsweg (20) Metall/Metalloxid enthält und in dem zweiten Strömungsweg (20) abwechselnd das Metall oxidiert und das Metalloxid reduziert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zweite Strömungsweg (20) zwischen der Reduzierung und Oxidation des Metalls mit einem sauerstoff- und wasserstofffreien Gas gespült wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein zylindrischer Reaktor mit einer Vielzahl achsparalleler Rohre (24) verwendet wird, bei dem der erste Strömungsweg (10) eine axiale Zuführung aufweist und dann in radialer Richtung zwischen den Rohren verläuft und der zweite Strömungsweg (20) durch die Rohre (24) verläuft.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Rohre (24) mit Trägermaterial gefüllt sind, deren Oberfläche mit einem Metall versehen ist, welches oxidiert und reduziert werden kann.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Trägermaterial in Form von Pellets vorliegt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei zur Reduktion des Metalloxids in den Rohren (24) des zweiten Strömungswegs (20) diesen eine Mischung teilweise Wasserstoff enthaltendes Gas zugeführt wird und zur Oxidation des Metalls in den Rohren (24) des zweiten Strömungswegs diesen ein Sauerstoffhaltiges Gas zugeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der bei der Dehydrierung von Ethylbenzol gebildete Wasserstoff aus dem Styrol/Ethylbenzol/Wasserdampf/Wasserstoff-Gemisch für die Reduktionsphase eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Raum zwischen den Rohren des ersten Strömungswegs mit Dehydrierungskatalysator gefüllt ist und auf dem ersten Strömungsweg des Reaktors Ethylbenzol und überhitzter Dampf zu Styrol und Wasserstoff umgesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei auf dem ersten Strömungsweg (10) Ethylbenzol mittels überhitztem Wasserdampf zu Styrol und H₂ dehydriert wird und auf dem zweiten Strömungsweg (20) Metall abwechselnd oxidiert und reduziert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Metall Kupfer ist.
11. Reaktor zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, mit einem ersten Strömungsweg (10) und einem zweiten Strömungsweg (20), die quer zueinander verlaufen und miteinander in Wärmeaustauschbeziehung stehen, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Strömungsweg (20) Metall/Metalloxid enthält und in dem zweiten Strömungsweg (20) abwechselnd das Metall oxidiert und das Metalloxid reduziert werden.
12. Reaktor nach Anspruch 11, wobei der erste Strömungsweg (10) und der zweite Strömungsweg (20) räumlich voneinander getrennt sind.
13. Reaktor nach Anspruch 12, wobei der Reaktor zylindrisch ist und der erste Strömungsweg (10) radial und der zweite Strömungsweg (20) parallel zur Längsachse des Reaktors verläuft.
14. Reaktor nach Anspruch 13, wobei der zweite Strömungsweg (20) durch achsparallele Rohre (24) gebildet wird.
15. Reaktor nach Anspruch 14, wobei die achsparallelen Rohre (24) überwiegend im Endbereich des ersten Strömungswegs (10) angeordnet sind.

Fig. 2

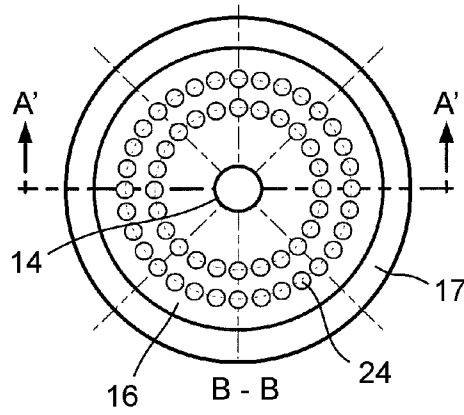
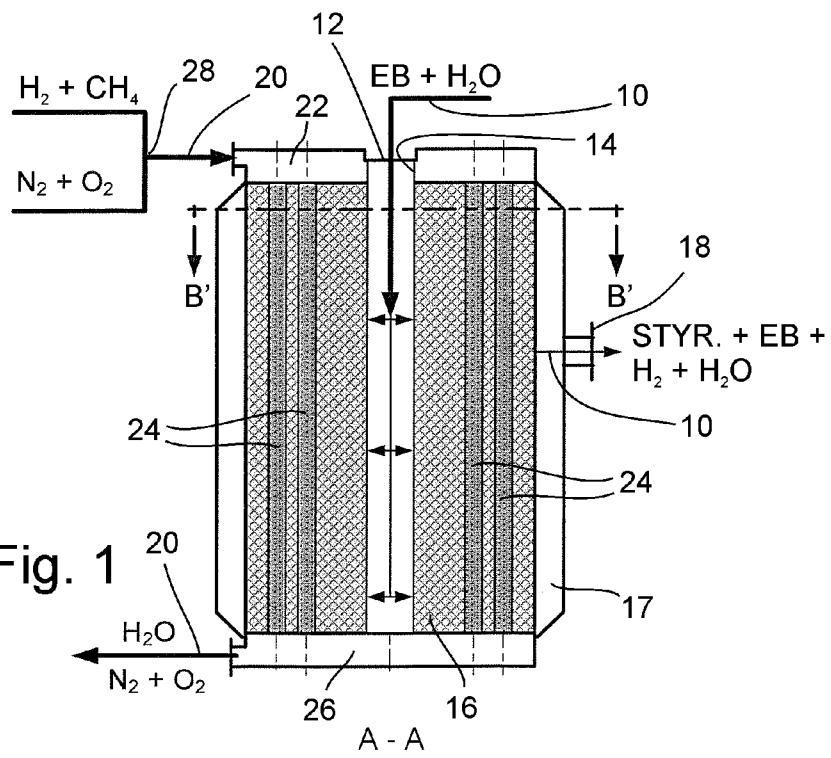


Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/055613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J8/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J

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

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

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	WO 96/33794 A (ENERGY & ENVIRON RES CORP [US]) 31 October 1996 (1996-10-31) claims 1-5	1-15
A	US 2007/054801 A1 (FRIDMAN VLADIMIR [US] ET AL) 8 March 2007 (2007-03-08) cited in the application paragraph [0010]; claims 1,2	1-15
A,P	WO 2009/051767 A (SUED CHEMIE INC [US]; URBANCIC MICHAEL A [US]; FRIDMAN VLADIMIR [US]) 23 April 2009 (2009-04-23) paragraphs [0002], [0008]; claims 1-5,8,9	1-15
X	GB 2 046 618 A (TOYO ENGINEERING CORP) 19 November 1980 (1980-11-19) the whole document	11-15

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 document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2009

Date of mailing of the international search report

28/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buesing, Guenter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/055613

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9633794	A	31-10-1996	AU 5524296 A	18-11-1996
			DE 69630702 D1	18-12-2003
			DE 69630702 T2	30-09-2004
			EP 0871537 A1	21-10-1998
US 2007054801	A1	08-03-2007	CN 101252989 A	27-08-2008
			EP 1933978 A1	25-06-2008
			WO 2007030298 A1	15-03-2007
WO 2009051767	A	23-04-2009	US 2008097134 A1	24-04-2008
GB 2046618	A	19-11-1980	AR 223213 A1	31-07-1981
			AU 526051 B2	16-12-1982
			AU 5656280 A	09-10-1980
			BE 882591 A1	31-07-1980
			BR 8002067 A	25-11-1980
			CA 1160817 A1	24-01-1984
			CS 221542 B2	29-04-1983
			DD 150006 A5	12-08-1981
			DE 3012476 A1	16-10-1980
			FR 2452964 A1	31-10-1980
			IN 152670 A1	10-03-1984
			IT 1209201 B	16-07-1989
			JP 1239405 C	13-11-1984
			JP 55149640 A	21-11-1980
			JP 58039572 B	31-08-1983
			MX 155157 A	01-02-1988
			NL 8001940 A	07-10-1980
			PL 223226 A1	13-02-1981
			RO 81469 A1	29-04-1983
			US 4321234 A	23-03-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055613

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J8/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes 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.
A	WO 96/33794 A (ENERGY & ENVIRON RES CORP [US]) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche 1-5	1-15
A	US 2007/054801 A1 (FRIDMAN VLADIMIR [US] ET AL) 8. März 2007 (2007-03-08) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0010]; Ansprüche 1,2	1-15
A,P	WO 2009/051767 A (SUED CHEMIE INC [US]; URBANCIC MICHAEL A [US]; FRIDMAN VLADIMIR [US]) 23. April 2009 (2009-04-23) Absätze [0002], [0008]; Ansprüche 1-5,8,9	1-15
X	GB 2 046 618 A (TOYO ENGINEERING CORP) 19. November 1980 (1980-11-19) das ganze Dokument	11-15

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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. September 2009	28/09/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Buesing, Guenter
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055613

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9633794	A	31-10-1996	AU 5524296 A 18-11-1996
			DE 69630702 D1 18-12-2003
			DE 69630702 T2 30-09-2004
			EP 0871537 A1 21-10-1998
US 2007054801	A1	08-03-2007	CN 101252989 A 27-08-2008
			EP 1933978 A1 25-06-2008
			WO 2007030298 A1 15-03-2007
WO 2009051767	A	23-04-2009	US 2008097134 A1 24-04-2008
GB 2046618	A	19-11-1980	AR 223213 A1 31-07-1981
			AU 526051 B2 16-12-1982
			AU 5656280 A 09-10-1980
			BE 882591 A1 31-07-1980
			BR 8002067 A 25-11-1980
			CA 1160817 A1 24-01-1984
			CS 221542 B2 29-04-1983
			DD 150006 A5 12-08-1981
			DE 3012476 A1 16-10-1980
			FR 2452964 A1 31-10-1980
			IN 152670 A1 10-03-1984
			IT 1209201 B 16-07-1989
			JP 1239405 C 13-11-1984
			JP 55149640 A 21-11-1980
			JP 58039572 B 31-08-1983
			MX 155157 A 01-02-1988
			NL 8001940 A 07-10-1980
			PL 223226 A1 13-02-1981
			RO 81469 A1 29-04-1983
			US 4321234 A 23-03-1982