

(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  
18. März 2021 (18.03.2021)



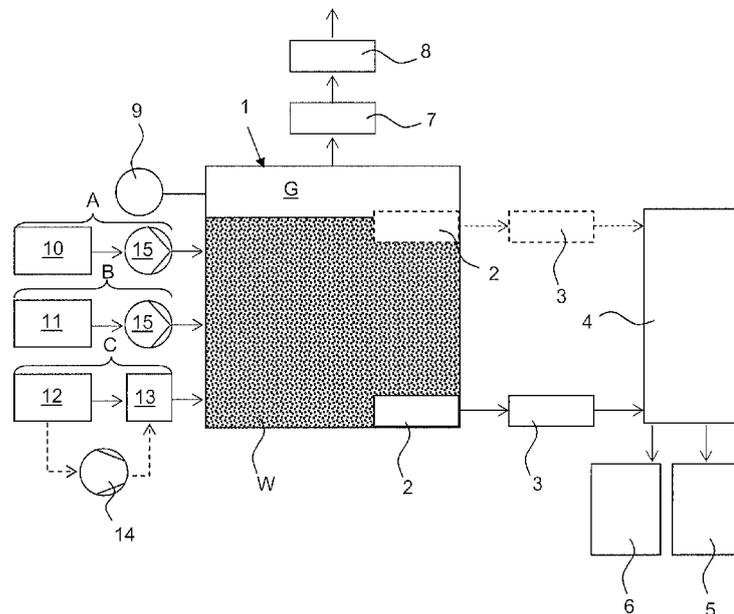
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2021/047794 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: *C12M 1/00* (2006.01) *C12P 7/06* (2006.01)  
*C12M 1/107* (2006.01)
- (71) Anmelder: **KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE** [DE/DE]; Kaiserstrasse 12, 76131 Karlsruhe (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/025399
- (72) Erfinder: **BOUKIS, Nikolaos**; Welfenstr. 9, 76137 Karlsruhe (DE). **SAUER, Jörg**; Körnerstr. 28, 76135 Karlsruhe (DE). **STOLL, Ina Katharina**; Rintheimer Str. 11, 76131 Karlsruhe (DE). **WEISS, Karl**; Kirchstr. 11, 75045 Walzbachtal (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 03. September 2020 (03.09.2020)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2019 124 650.4  
13. September 2019 (13.09.2019) DE

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR CONTINUOUS FERMENTATION OF SYNTHESIS GAS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN FERMENTATION VON SYNTHESSEGAS

Fig. 3



(57) Abstract: The present invention relates to a method and an apparatus for continuous fermentation of synthesis gas at a processing pressure, which is in a range from 1.1 to 200 bar, preferably 2 to 20 bar. In addition, the apparatus has a reactor (1), into which at least two supply devices for reactant and additives open, and which is connected to a gas outlet, which has a pressure regulating device (7) and an outlet apparatus for an aqueous solution (W). According to the invention, the outlet apparatus is a pump-less operated outlet apparatus having an outlet line (2) with a time-controlled high-pressure valve (3) for controlling an opening and closing time.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei einem Prozessdruck, der in einem Bereich von 1,1 bis 200 bar, bevorzugt 2 bis 20 bar, liegt, bereit. Dazu weist



WO 2021/047794 A1

NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM,  
ZW.

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

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

die Vorrichtung einen Reaktor (1) auf, in den zumindest zwei Zuführvorrichtungen für Edukt und Zusatzstoffe münden, und der mit einem Gasauslass verbunden ist, der eine Druckregelungseinrichtung (7) sowie eine Auslassvorrichtung für eine wässrige Lösung (W) aufweist. Erfindungsgemäß ist die Auslassvorrichtung eine pumpenlos betriebene Auslassvorrichtung mit einer Auslassleitung (2) mit einem zeitgesteuerten Hochdruckventil (3) zur Steuerung einer Öffnungs- und Schließzeit.

## VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN FERMENTATION VON SYNTHESEGAS

- 5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas.

Gasgemische aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid werden als Synthesegas bezeichnet, weil daraus über gut bekannte chemische Wege verschiedene  
10 Chemikalien synthetisiert werden können. Solche Synthesegase entstehen zum Beispiel bei der Vergasung organischer Materie, bei der Eisenverhüttung sowie über Elektrolyse von Wasser und Kohlenstoffdioxid. Um chemische Synthesen mit diesen Synthesegasen zu verwirklichen, ist die Nutzung von Edelmetallkatalysatoren für die Beschleunigung der  
15 gewünschten chemischen Reaktionen der übliche Weg. Trotzdem werden in der Regel bei der Reaktion hohe Drücke (weit über 10 bar) und Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius sowie komplizierte Anlagen benötigt. Oft müssen gefährliche organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Edelmetallkatalysatoren sind sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen; vor allem Schwefel-, Chlor- oder cyanidhaltige Verbindungen müssen vor dem ersten Kontakt mit dem Katalysator vollständig entfernt werden.

20 Ein relativ neuer Weg für die Synthese von Chemikalien wie Säuren und Alkoholen aus Synthesegas sind enzymatisch katalysierte Reaktionen. Enzyme sind teuer und die zu erwartenden Produkte haben oft niedrige Marktpreise. Einen Ausweg bieten lebende Bakterien, welche die nötigen Enzyme beinhalten und sich selbst in der Reaktionssuspension  
25 vermehren. Diese Ganzzellenkatalysatoren haben ein großes Anwendungspotential in einer zukünftigen nachhaltigen Wirtschaft, die auf minderwertigen Eingangsstoffen (z. B. Abfallbiomasse) basiert. Zwar ist die Bakteriensuspension preiswert, aber es verbleiben einige Probleme bei der Fermentation von Synthesegas. Die Löslichkeit der Synthesegaskomponenten in der wässrigen Lösung der Bakteriensuspension ist relativ gering, was  
30 eine niedrige Raum-Zeit Ausbeute nach sich zieht.

Um diesem Problem zu begegnen und die Sättigungskonzentrationen zu erhöhen, sind Batch- oder Semi-batch Hochdruck-Rührkessel-Reaktorsysteme bekannt, die eine kontinuierliche Zufuhr von Synthesegas aufweisen, z. B. aus „Syngas Fermentation at Elevated Pressure“, A. Infantes et al., Chemie Ingenieur Technik, 2018, 90, Nr. 9, 1283-1284,  
35 und „Formic Acid Formation by *Clostridium ljungdahlii* at Elevated Pressures of Carbon

Dioxide and Hydrogen“, F. Oswald et al., *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Feb. 2018, Vol. 6, Article 6.

5 Beim Batchbetrieb liegt allerdings ein weiteres Problem vor: Aufgrund von Nährstoffmangel sterben die Bakterien nach einiger Zeit ab. Anschließend muss der Reaktor geöffnet, gereinigt, sterilisiert und wieder angefahren werden. Dies resultiert in einer Minderung der Verfügbarkeit des Reaktors und höheren Betriebskosten. Die Sterilisation des Reaktors wird benötigt, um sicher zu stellen, dass nur die gewünschten Bakterien im Reaktor wachsen, da es ansonsten zu unerwünschten Produkten oder gar zur Vermehrung schädlicher Bakterien kommen kann.  
10

Unbegrenzter oder zumindest sehr langer ununterbrochener Betrieb mit Produktbildung ist nur mit einer kontinuierlichen Betriebsweise möglich. Für den Dauerbetrieb einer Gasfermentationsanlage ist es notwendig, den Bakterien neben Synthesegas auch Spurenelemente- und Vitaminlösung in Form einer wässrigen Nährlösung zuzuführen. Ebenfalls  
15 notwendig ist es, die Produkte der bakteriellen Aktivität (Stoffwechselprodukte) kontinuierlich von der Fermentationsbrühe abzuziehen und somit deren Konzentration zu regeln.

Es gibt etliche Beispiele für den kontinuierlichen Betrieb, der unter atmosphärischem  
20 Druck realisiert wird. In „Ethanol production by syngas fermentation in a continuous stirred tank bioreactor using *Clostridium ljungdahlii*“, Acharya et.al., *Biofuels* (2017), DOI: 10.1080/17597269.2017.1316143, und “Sustainable ethanol fermentation from synthesis gas by *Clostridium ljungdahlii* in a continuous stirred tank bioreactor”, Mohammadi et al., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012; 87, 837-843, wird beschrieben, wie nicht nur Synthesegas kontinuierlich, sondern auch Nährlösung mittels einer ersten Pumpe dem unter atmosphärischen Druck betriebenen Laborreaktor zugeführt wird und wie aus dem Laborreaktor die wässrige Phase über eine zweite Pumpe kontinuierlich abgezogen wird.  
25

Ferner ist aus US 9,834,792 B2 ein Mehrstufen-Verfahren zur Umwandlung einer C1-Kohlenstoffquelle wie Synthesegas in gewünschte Endprodukte bekannt. Das Verfahren umfasst das parallele Aufteilen des Synthesegasstroms auf mehrere Bioreaktorstufen, während Flüssigprodukte sukzessive der Reihe nach von einer ersten Reaktorstufe zu den stromabwärts liegenden Reaktorstufen zugeführt werden. Das Verfahren findet bei im Wesentlichen atmosphärischem Druck statt, wobei die Bioreaktoren miteinander zur Weiterleitung der Flüssigprodukte mit Leitungen im Bodenbereich verbunden sind. Die Aus-  
35

lassleitung aus dem letzten Reaktor kann dabei mit einem Siphon auf Höhe des gewünschten Füllstands verbunden werden.

Um die Löslichkeit der Gaskomponenten auch bei einer kontinuierlichen Betriebsweise zu verbessern, gibt es Bestrebungen, ein kontinuierliches Fermentationsverfahren unter erhöhtem Druck zu entwickeln. Während dabei die kontinuierliche (oder semi-kontinuierliche) Zufuhr von Nährlösung über eine Hochdruck-Dosierpumpe realisiert werden kann, stellt die Ausschleusung der gleichen Produktmenge aus dem Reaktor bei erhöhtem Druck eine besondere Herausforderung dar.

Aus EP 3470 524 A1 ist ein zweistufiges Fermentationsverfahren bekannt, das eine kontinuierliche Betriebsweise mit erhöhtem Druck kombiniert. Die dazu verwendete Vorrichtung sieht dabei nicht nur zur Lösungszufuhr eine entsprechende Pumpe, sondern auch zum Ausschleusen der Lösung aus jedem Reaktor jeweils eine weitere Pumpe vor.

Auch die aus US 5,593,886 B oder US 5,807,722 B bekannte Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Fermentationsverfahrens unter erhöhtem Druck sieht zur Ausschleusung der Produktlösung aus dem Reaktor weitere Pumpen vor.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach kontinuierlicher Betriebsweise zur Fermentation von Synthesegas bei verbessertem Druckmanagement bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Die weitere Aufgabe der Bereitstellung eines prozess- und kostenoptimierten Verfahrens zur Fermentation von Synthesegas mit erhöhter Effektivität wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 10 gelöst.

Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen ausgeführt.

Eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei einem Prozessdruck vorgesehen, der in einem Bereich von 1,1 bis 200 bar, bevorzugt bei 2 bis 20 bar, liegt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist einen Reaktor auf, in den zumindest zwei Zuführvorrichtungen für Edukt und Zusatzstoffe münden. In seinem Kopfbereich ist der Reaktor mit einem Gasauslass ver-

bunden. Der Gasauslass steht mit einer in dem Kopfbereich vorliegenden Gasphase in Kontakt und weist eine Druckregelungseinrichtung auf. Ferner hat der Reaktor eine Auslassvorrichtung für wässrige Lösung. Erfindungsgemäß ist diese Auslassvorrichtung eine pumpenlos betriebene Auslassleitung mit einem zeitgesteuert betreibbaren Hochdruckventil. Die Auslassvorrichtung ist nicht mit einer Pumpe betrieben. Da die Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils gesteuert werden kann, kann getaktet ein vorbestimmtes Volumen bzw. eine vorbestimmte Masse der wässrigen Lösung aus dem Reaktor ausgelassen werden. "Getaktet" meint hierbei das Öffnen und nach einer vorbestimmten Zeit Schließen des Ventils in vorbestimmten Zeitabständen. Vorteilhaft wird durch die Kontrolle des ausgelassenen Volumens eine kontinuierliche Betriebsweise ermöglicht, weil der erhöhte Prozessdruck in der Gasphase innerhalb vorgegebener Toleranzgrenzen beibehalten werden kann.

Die Zuführvorrichtung für Edukt und Zusatzstoffe ist nach einem Ausführungsbeispiel eine Zuführvorrichtung für Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas. Sie kann auch weitere Zuführvorrichtungen für weitere Zusatzstoffe umfassen.

Unter Synthesegas werden hierin beliebige Mischungen aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid verstanden, die gegebenenfalls ferner Kohlenstoffdioxid und Inertgase wie Stickstoff enthalten können.

Beispiele für geeignete Bakterien zur Fermentation umfassen, sind aber nicht auf *Acetobacterium kivui*, *A. woodii*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium aceticum*, *C. acetobutylicum*, *C. formicoaceticum*, *C. kluyveri*, *C. thermoaceticum*, *C. thermocellum*, *C. thermohydrosulfuricum*, *C. thermosaccharolyticum*, *C. carboxidivorans*, *C. Ijungdahlii*, *Eubacterium limosum*, *C. autoethanogenum* und *Peptostreptococcus productus*, beschränkt.

Die damit aus Synthesegas herstellbaren Fermentationsprodukte umfassen organische Säuren und deren Salze sowie Alkohole. Diese Produkte umfassen, sind aber nicht auf Essigsäure, Propansäure, Buttersäure, Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, Hexanol und Salze wie z. B. Acetate, Butyrate oder Hexanoate beschränkt.

Der Reaktor kann beispielsweise aus einem oder mehreren Gefäßen bestehen, die einen kontinuierlichen Rührkesselreaktor, immobilisierten Zellreaktor, Rieselbettreaktor, Blasensäulenreaktor, Gaslift-Fermenter oder andere geeignete Fermentierungsreaktoren um-

fassen. Der kontinuierliche Rührkesselreaktor kann ein bevorzugter Reaktor der erfindungsgemäßen Vorrichtung sein.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung können die Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils in Abhängigkeit von Vorrichtungs- und Betriebsparametern derart einstellbar und konfigurierbar sein, dass ein Volumen/eine Masse der aus dem Reaktor während der Öffnungszeit austretenden wässrigen Lösung so einstell- und steuerbar ist, dass der Prozessdruck nicht unter einen vorbestimmten Schwellendruck fällt, der von 95 bis 99,5 % des Prozessdrucks beträgt.

10

Vorzugsweise kann das Hochdruckventil ein elektronisch steuerbares oder regelbares Hochdruckventil sein, sodass die Einstellung der Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils automatisiert entweder durch Vorgabe passender Steuerungsparameter oder durch Regelung in Abhängigkeit bestimmter Betriebsparameter erfolgt.

15

Die Vorrichtungs- und Betriebsparameter, die das während einer Öffnungszeit des Hochdruckventils austretende Volumen der wässrigen Lösung bestimmen und damit zur Einstellung der Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils herangezogen werden, umfassen als Vorrichtungsparameter zumindest die Dimensionen der Auslassleitung und als Betriebsparameter wenigstens den Prozessdruck und die dem Reaktor zugeführten und abgeführten Volumen- oder Massenströme, d. h., Volumina der Edukte und Zusatzstoffe; gemäß einer Ausführungsform Volumina der Nährlösung, der Hilfslösung und des Synthesegases, und ein Volumen des aus dem Gasauslass ausströmenden Gases. Selbstverständlich können auch weitere Vorrichtungs- und Betriebsparameter, die für das während einer Öffnungszeit des Hochdruckventils austretende Volumen an wässriger Lösung relevant sind, umfasst werden, wie z. B. Dimensionen des Reaktors und der Füllstand der wässrigen Lösung im Reaktor.

30

Für eine elektronische Steuerung bzw. Regelung der zu- und abgeführten Volumenströme kann die Vorrichtung in einer bevorzugten Ausführungsform zumindest eine dem jeweiligen Betriebsparameter entsprechende Messeinrichtung, d. h. zur Messung des Prozessdrucks, der Zufuhrvolumina von Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas und der Menge von aus dem Gasauslass ausströmenden Gas aufweisen. Diese Messeinrichtung(en) sind mit einer elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung kommunikativ, d. h. drahtlos oder verdrahtet zur Datenübertragung, verbunden, die wiederum mit dem Hochdruckventil zur Steuerung oder Regelung desselben verbunden ist, wobei die elektronischen Mess-

35

und Regelungseinrichtung zur Erfassung und Verarbeitung von Messwerten der Messeinrichtungen und zur automatisierten Einstellung der Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils in Abhängigkeit der Vorrichtungparameter, die in der elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung hinterlegt sind, und der Messwerte ausgebildet ist. Die Öffnungszeit des Hochdruckventils wird auch als Taktungszeit bezeichnet. Als Taktungsfrequenz ist die Anzahl der Öffnungsvorgänge pro Zeiteinheit definiert. Beides, Taktungszeit und Taktungsfrequenz, wird kann basierend auf experimentellen Erfahrungswerten in Bezug auf die Vorrichtungs- und Betriebsparameter vorbestimmt oder kann in Abhängigkeit zu einem Betriebsparameter, wie z. B. dem Füllstand im Reaktor, geregelt eingestellt werden.

Weitere Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sehen vor, dass eine Öffnung der Auslassleitung, d. h. die Auslassöffnung aus dem Reaktor, im unteren Bereich des Reaktors, bevorzugt am Boden des Reaktors bzw. an dem tiefsten Punkt des Reaktors angeordnet ist. Mit dieser Ausführungsform können auch feste Reaktionsrückstände aus dem Reaktor entfernt werden, die in einem schwach durchmischten Reaktor sich ansonsten absetzen. Alternativ dazu kann die Öffnung der Auslassleitung, d. h. die Auslassöffnung aus dem Reaktor, im oberen Bereich des Reaktors, bevorzugt im Bereich eines vorgesehenen Füllstands bzw. Flüssigkeitspegelstands der in dem Reaktor vorliegenden wässrigen Lösung angeordnet sein. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass der Füllstand im Reaktor nicht tiefer als bis zur Position der Auslassöffnung absinken kann. Ferner kann bei auftretender Schaumbildung dieser aus dem Reaktor entfernt werden. Hierbei besteht allerdings eine erhöhte Anforderung an die Druckregelung des Reaktors, da mit dem Schaum ein gewisser Anteil der Gasphase durch die Auslassleitung entweicht.

Es können dabei jeweils auch mehrere Auslassöffnungen vorgesehen sein, die mit einer gemeinsamen Auslassleitung verbunden sind. So können z. B. mehrere Öffnungen am Boden des Reaktors vorliegen, von denen auch eine am tiefsten Punkt liegen kann. Ist der Auslass im oberen Bereich des Reaktors vorgesehen, können mehrere Öffnungen am Umfang des Reaktors vorliegen, die mit einer gemeinsamen Auslassleitung verbunden sind.

Eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung kann zwei Auslassvorrichtungen aufweisen, d. h. eine erste Auslassvorrichtung aus einer ersten Auslassleitung mit einem ersten Hochdruckventil und eine zweite Auslassvorrichtung aus einer

zweiten Auslassleitung mit zweitem Hochdruckventil. Dabei kann eine Öffnung der ersten Auslassleitung im unteren Bereich des Reaktors, bevorzugt am Boden des Reaktors bzw. dessen tiefsten Punkt angeordnet sein, und eine Öffnung der zweiten Auslassleitung kann im oberen Bereich des Reaktors, bevorzugt im Bereich eines Flüssigkeitspegelstands der in dem Reaktor vorliegenden wässrigen Lösung angeordnet sein, wobei die erste und die zweite Auslassvorrichtung wahlweise betreibbar sind. Auf diese Weise kann in Abhängigkeit der Betriebseinstellungen die dafür besser geeignete Auslassvorrichtung ausgewählt werden. Auch hier können die Öffnungen der Auslassleitungen, wie zuvor beschrieben, mehrere Auslassöffnungen aus dem Reaktor bedeuten, die mit der jeweiligen Auslassleitung verbunden sind.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann die Auslassvorrichtung mit einer Abscheidevorrichtung zur Trennung einer gasförmigen Phase von einer flüssigen Phase der wässrigen Lösung verbunden sein, um einen Gasphasenanteil von der wässrigen Phase (Lösung), die die Fermentationsprodukte enthält, abzutrennen.

An die Abscheidevorrichtung kann sich in einer bevorzugten Ausführungsform stromabwärts auf einer Gasphasenseite eine Vorrichtung zur Gasdurchflussmessung und auf einer Flüssigphasenseite eine Vorrichtung zur Füllstands- oder Durchflussmessung anschließen. Auch die hier gemessenen Werte können bei der automatisierten Regelung der Vorrichtung mittels der elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung berücksichtigt werden. Ferner kann auf der Gasphasenseite optional eine Analyse der Gaszusammensetzung vorgesehen sein, um das Vorhandensein von eventuell nicht reagiertem Synthesegas oder unerwünschten gasförmigen Reaktionsprodukten feststellen zu können.

Weitere Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung beziehen sich darauf, dass die Zuführvorrichtung für die Nährlösung eine Vorratsvorrichtung und eine zugeordnete Hochdruckpumpe aufweisen kann. Ebenso kann die Zuführvorrichtung für die Hilfslösung eine Vorratsvorrichtung und eine zugeordnete Hochdruckpumpe aufweisen. Die Zuführvorrichtung für Synthesegas kann eine Synthesegasquelle und in Abhängigkeit eines Synthesegasdrucks der Synthesegasquelle einen Durchflussregler oder einen Kompressor und einen Durchflussregler aufweisen.

Dabei können die Zuführvorrichtungen zur automatisierten Steuerung bzw. Regelung des Betriebs entsprechende mit der Mess- und Regelungseinrichtung kommunikativ verbundene Durchflussmesser für die zugeführten Mengen (Volumina oder Massen) aufweisen,

wobei bei den Zuführvorrichtungen für Nährlösung und Hilfslösung alternativ auch jeweils eine Füllstandmessung in der jeweiligen Vorratsvorrichtung vorgesehen sein kann. Auch die Füllstandmesser sind dann mit der Mess- und Regelungseinrichtung kommunikativ verbunden.

5

Ebenso können die Hochdruckpumpen und der Durchflussregler sowie ggf. der Kompressor mit der elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung kommunikativ verbunden sein, die ferner zur Steuerung der Hochdruckpumpen und des Durchflussreglers zur Regelung der Zuführvolumina von Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas ausgebildet ist.

10

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei einem Prozessdruck, der in einem Bereich von 1,1 bis 200 bar liegt, das unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung durchgeführt werden kann, umfasst die Schritte:

15

- in dem Reaktor Vorlegen einer Suspension mit Synthesegasfermentationsbakterien als wässrige Lösung bis zu einem vorbestimmten Füllstand in dem Reaktor;

- kontinuierlich Zuführen des Edukts und kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Zuführen der Zusatzstoffe in den Reaktor;

- dabei in dem Reaktor Einstellen des Prozessdrucks der Gasphase in dem Bereich von

20

1,1 bis 200 bar; – gegebenenfalls nach einer vorbestimmten Startfermentationszeit – und

- kontinuierlich zeitgesteuert Öffnen und Schließen des Hochdruckventils, dabei Auslassen des vorbestimmten Volumens der wässrigen Lösung aus dem Reaktor.

25

Vorzugsweise kann zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in dem Reaktor der Prozessdruck der Gasphase in dem Bereich von 2 bis 20 bar eingestellt werden.

Erfindungsgemäß umfasst das kontinuierlich Zuführen des Edukts und das kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Zuführen der Zusatzstoffe in den Reaktor das

30

- kontinuierlich Zuführen des Synthesegases in den Reaktor mit der Zuführvorrichtung für das Synthesegas;

- kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Zuführen der Nährlösung in den Reaktor mit der Zuführvorrichtung für die Nährlösung; und

- bedarfsabhängig Zuführen der Hilfslösung zur Einstellung eines pH-Werts der wässrigen Lösung im Reaktor mit der Zuführvorrichtung für die Hilfslösung.

35

Dabei sind das Öffnen und Schließen des Hochdruckventils zum Auslassen des vorbestimmten Volumens der wässrigen Lösung aus dem Reaktor und das Zuführen von Synthesegas, Nährlösung und Hilfslösung in den Reaktor so aufeinander abgestimmt, dass der Prozessdruck in der Gasphase innerhalb vorgegebener Toleranzgrenzen sowie auch ein vorbestimmter Füllstand der wässrigen Lösung im Reaktor beibehalten werden.

Weitere Ausführungsformen sowie einige der Vorteile, die mit diesen und weiteren Ausführungsformen verbunden sind, werden durch die nachfolgende ausführliche Beschreibung unter Bezug auf die begleitenden Figuren deutlich und besser verständlich. Gegenstände oder Teile derselben, die im Wesentlichen gleich oder ähnlich sind, können mit denselben Bezugszeichen versehen sein. Die Figuren sind lediglich eine schematische Darstellung einer Ausführungsform der Erfindung.

Dabei zeigen:

- 15 **Fig. 1** eine schematische Ansicht eines Reaktors mit einer Auslassvorrichtung in einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas unter Druck,
- Fig. 2** eine schematische Ansicht des Reaktors mit einer Auslassvorrichtung in einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung,
- 20 **Fig. 3** eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas unter Druck nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei einem erhöhten Druck von 1,1 bis 200 bar, bevorzugt von 2 bis 20 bar. Dabei gestattet die Vorrichtung die Durchführung des Verfahrens in kontinuierlicher Betriebsweise, die die Produktivität erhöht, und zwar unter einem erhöhten Prozessdruck, was bislang nur im Batch- oder Semi-Batchbetrieb möglich war, die aber nachteilig nur über eine begrenzte Zeitdauer stabil sind. Mithilfe des höheren Prozessdrucks wird die ansonsten sehr geringe Gaslöslichkeit von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid in einer Prozesslösung erhöht, wodurch die Verfügbarkeit dieser Komponenten für die Bakterien verbessert wird.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung als Gesamtanlage zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei erhöhtem Prozessdruck, die außer einem Reaktor 1 jeweils eine in den Reaktor 1 mündende Zuführvorrichtung A, B, C aufweist. Hierin werden die Zuführvorrichtungen für Nährlösung, Hilfslösung und Synthe-

segas verwendet, können aber grundsätzlich auch für andere Zusatzstoffe eingesetzt werden. Der Reaktor 1 hat ferner einen Gasauslass, der mit der in dem Reaktor 1 vorliegenden Gasphase G kommuniziert, da er am Kopf des Reaktors 1 mit diesem verbunden ist. Ferner verfügt der Reaktor 1 über eine Druckregelungseinrichtung 7 sowie eine Gasdurchflussmesser 8, und weist eine aus dem Reaktor 1 führende Auslassvorrichtung für die wässrige Lösung W (auch Prozesslösung W) auf.

Die erfindungsgemäße Auslassvorrichtung, die den kontinuierlichen Betrieb unter erhöhtem Druck in apparativ einfacher Weise gestattet, wird durch eine Auslassleitung 2 mit einem Hochdruckventil 3 gebildet und weist vorteilhaft keine Pumpe auf. Mit dem Hochdruckventil 3 ist es möglich, durch die Auslassleitung 2 kontinuierlich getaktet während der Öffnungszeit des Hochdruckventils 3 ein vorbestimmtes Volumen der wässrigen Lösung W aus dem Reaktor 1 auszulassen, die so bemessen ist, dass der Füllstand der wässrigen Lösung W im Reaktor 1 und der Prozessdruck in der Gasphase G innerhalb vorgegebener Toleranzgrenzen beibehalten werden, wobei die zugeführten Volumina von Synthesegas, Nährlösung und ggf. auch Hilfslösung zur Einstellung des pH-Werts der wässrigen Lösung W im Reaktor 1 berücksichtigt werden.

Wie in Fig. 3 durch die Strichelierungen angedeutet und in Fig. 1 und 2 verdeutlicht, kann die Auslassvorrichtung je nach Betriebseinstellung in unterschiedlicher Weise angeordnet werden. Wie Fig. 1 schematisch zeigt, kann die Auslassvorrichtung derart realisiert werden, dass eine Öffnung der Auslassleitung 2, d. h. die Auslassöffnung aus dem Reaktor 1, im unteren Bereich des Reaktors 1, dort bevorzugt am Boden des Reaktors 1, insbesondere am tiefsten Punkt des Bodens des Reaktors 1 angeordnet sein. Ein Auslass am unteren Teil des Reaktors 1 entfernt zuverlässig eventuelle feste Reaktionsrückstände. Diese können vor allem in einem nur schwach gerührten bzw. durchmischten System vorkommen.

Alternativ dazu kann die Öffnung der Auslassleitung 2, d. h. die Auslassöffnung aus dem Reaktor, im oberen Bereich des Reaktors 1, bevorzugt im Bereich eines vorgesehenen bzw. vorbestimmten Flüssigkeitspegelstands der in dem Reaktor 1 vorliegenden wässrigen Lösung W angeordnet sein. Ein Auslass an der Phasengrenze zwischen wässriger Lösung W und Gasphase G hat den Vorteil, dass zuverlässig, auch bei kleinen Betriebsstörungen, die Phasengrenze bzw. der Füllstand des Reaktors 1 nicht tiefer als bis zur Öffnung der Auslassleitung 2 absinken kann. Ferner wird gebildeter Schaum aus dem Reaktor 1 entfernt. Zwar kann dabei ein gewisser Anteil der Gasphase G über die Aus-

lassleitung 2 entweichen, wodurch eine Druckregelung der Anlage komplexer wird, aber eine Minderung der Effizienz des Reaktors 1 tritt dadurch nicht ein, da das zugeführte Synthesegas die wässrige Lösung W durchquert und somit bereits reagiert hat.

- 5 Um je nach Bedarf beide Vorteile mit einer Vorrichtung nutzen zu können, kann eine erfindungsgemäße Vorrichtung auch zwei Auslassvorrichtungen, d. h. zwei Auslassleitungen 2 und zwei Hochdruckventile 3 entsprechend Fig. 3 aufweisen, wobei die Öffnung der ersten Auslassleitung 2 im unteren Bereich des Reaktors 1, bevorzugt am Boden des Reaktors 1 bzw. dessen tiefstem Punkt angeordnet ist, und die Öffnung der zweiten Auslass-
- 10 leitung 2 im oberen Bereich des Reaktors 1, bevorzugt im Bereich des Flüssigkeitspegelstands der in dem Reaktor 1 vorliegenden wässrigen Lösung W angeordnet ist. Je nach Betriebseinstellung kann wahlweise die erste oder die zweite Auslassleitung 2 bzw. das zugeordnete Hochdruckventil 3 betrieben werden und damit die Position der Auslassöffnung am tiefsten Punkt/Boden des Reaktors oder oben am Flüssigkeitspegelstand bzw.
- 15 der Phasengrenze zwischen wässriger Lösung W und Gasphase G gewählt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei erhöhtem Prozessdruck wird in dem Reaktor 1 eine Suspension mit Bakterien, die zur Fermentation von Synthesegas geeignet sind, als wässrige Lösung W bis zu einem vor-

20 bestimmten Füllstand vorgelegt, der von einem Füllstandmesser 9 überwacht wird. Zur Fermentation wird den in Lösung suspendierten Bakterien kontinuierlich ein Synthesegas mit einer Zuführvorrichtung C in den Reaktor 1 zugeführt und ein Prozessdruck in der Gasphase G in dem Bereich von 1,1 bis 200 bar, bevorzugt 2 bis 20 bar, mittels der Druckregelungseinrichtung 7 geregelt, wobei ein gegebenenfalls abzulassendes Gasvo-

25 lumen mit dem Gasdurchflussmesser 8 erfasst werden kann. Beides wird bevorzugt vorbestimmt, nach experimentellen Erfahrungswerten. Optional kann in Abhängigkeit zu einem Betriebsparameter, wie z. B. dem Füllstand im Reaktor, geregelt werden.

Die Zufuhr des Synthesegases aus einer Synthesegasquelle 12 der Zuführvorrichtung C erfolgt mittels eines Durchflussreglers 13 und umfasst gegebenenfalls – wie durch die

30 Strichelierung in Fig. 3 angedeutet – einen Kompressor 14. Ob ein Kompressor 14 benötigt wird oder nicht, hängt von dem vorliegenden Gasdruck der Synthesegasquelle ab. Die Zuführvorrichtung C mündet vorzugsweise in Bodennähe in den Reaktor 1 und kann dort über eine Gaseinleitungsvorrichtung, die einen Gasübergang in die wässrige Lösung W

35 unterstützt, wie Diffusoren, Gasfritten zum Beispiel, in die wässrige Lösung W eingeleitet

werden. Alle eingehenden Ströme können bevorzugt durch Sterilfilter geleitet werden, um Fremdkontamination zu vermeiden.

5 Neben dem Synthesegas werden die wässrige Lösung W, in der die Bakterien suspendiert sind, ferner kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Nährlösung, die eine wässrige Lösung mit essentiellen Nährstoffen wie Spurenelemente- und Vitaminen ist, über eine Zuführvorrichtung A und bei Bedarf zur Einstellung des pH-Werts der wässrigen Lösung W eine Hilfslösung, z. B. saure/alkalische Lösung, über eine Zuführvorrichtung B zugeführt.

10 Die Zuführvorrichtungen A, B weisen jeweils eine Vorratsvorrichtung 10, 11 für die Nährlösung und die Hilfslösung und jeweils eine Hochdruckdosierpumpe 15 auf. Nicht dargestellt ist eine Variante, die mehrere Vorratsvorrichtungen 11 für verschiedene Hilfslösungen aufweist, die jeweils mittels Hochdruckpumpe 15 nach Bedarf zur Einstellung des pH-Werts in den Reaktor 1 dosiert werden können. Ferner können die Vorratsbehälter 10, 11  
15 mit Vorrichtungen zur Füllstandmessung ausgestattet sein. Alternativ oder zusätzlich können die Zuführvorrichtungen A, B, C Vorrichtungen zur Durchflussmessung aufweisen.

Mit der erfindungsgemäßen Auslassvorrichtung aus der Auslassleitung 2 und dem Hochdruckventil 3 werden in der kontinuierlichen Betriebsweise die Produkte der bakteriellen  
20 Aktivität (Stoffwechselprodukte) getaktet kontinuierlich aus der Fermentationsbrühe bzw. der wässrigen Lösung W abgeführt, so dass deren Konzentration einen vorbestimmten Grenzwert nicht überschreitet. Der erhöhte Prozessdruck sorgt dabei für eine verbesserte Raum-Zeit Ausbeute (Produktivität des jeweiligen Reaktors im Vergleich zur Nutzung  
25 desselben Reaktors für dasselbe Verfahren nach einer Betriebsweise gemäß Stand der Technik). Für die kontinuierliche Betriebsweise wird das aus dem Reaktor abgeführte Stoffvolumen mit der kontinuierlichen (oder semi-kontinuierlichen) Zufuhr von Nährlösung (und ggf. Hilfslösung) über die Hochdruck-Dosierpumpen 15 mittels gekoppelter Durchflussmessung oder Füllstandmessung abgestimmt.

30 Zur Realisierung ist ein sich schnell öffnendes und schließendes Hochdruckventil 3 in einfacher Ausführung ausreichend. Die für einen jeweiligen Reaktor 1 notwendige Öffnungs- und Schließzeit (Taktintervall) können experimentell ermittelt werden, um das Volumen pro Takt zu bestimmen, durch dessen Ablassen aus dem Reaktor 1 kein nennenswerter Druckverlust entsteht, wobei vorzugsweise mit jedem Takt ein immer gleichbleibendes  
35 Volumen abgelassen werden soll.

Die Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils 3 wird daher in Abhängigkeit von Vorrichtungs- und Betriebsparametern derart eingestellt, dass das Volumen der aus dem Reaktor 1 während der Öffnungszeit austretenden wässrigen Lösung W ausreichend klein gewählt ist, dass der Prozessdruck nicht unter einen vorbestimmten Schwellendruck fällt, der 95 bis 99,5 % des Prozessdrucks beträgt. Die Vorrichtungs- und Betriebsparameter umfassen vor allem die Dimensionen der Auslassleitung sowie den Prozessdruck und die Zufuhrvolumina von Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas und das Volumen von aus dem Gasauslass 8 ausgelassenem Gas, gegebenenfalls aber auch weitere Parameter wie die Dimensionen des Reaktors 1 und den Füllstand der wässrigen Lösung W im Reaktor 1.

Die erfindungsgemäße Auslassvorrichtung mit Hochdruckventil bietet den zusätzlichen Vorteil, auch bei sehr geringen Durchflüssen zuverlässig zu funktionieren, wo Pumpen oder Regelventile oft versagen. Ist dort die Taktdauer zu kurz, wird kein stabiler Betrieb erreicht, während typische Öffnungszeiten des Hochdruckventils im Bereich von Millisekunden liegen können. Das Taktintervall dieser Operation bestimmt den Durchfluss der Auslassvorrichtung. Ein geeignetes Hochdruckventil kann beispielsweise ein Hochdruckdosierventil sein.

Stromabwärts des Hochdruckventils 3 erfolgt eine Phasentrennung der abgelassenen wässrigen Lösung W in einem Gas-Flüssigkeitsabscheider 4, woran sich eine Erfassung der Volumina beider Phasen mittels Gasdurchflussmessung 5 für die Gasphase und Füllstands- oder Durchflussmessung 6 für die wässrige Phase (Lösung) anschließt, gegebenenfalls mit entsprechenden Analysen. Die wässrige Phase enthält die gewünschten Fermentationsprodukte wie z. B. Acetate und Ethanol.

Je nach festgestellter Gaszusammensetzung kann der Gasphasenstrom, falls er z. B. noch Synthesegaskomponenten enthält, rückgeführt werden, gegebenenfalls nach einem Aufbereitungsschritt zur Aufkonzentration oder Reinigung. Alternativ oder zusätzlich kann die festgestellte Gaszusammensetzung als Basis zur Modifikation der Betriebsparameter herangezogen werden, um die Fermentationsbedingungen so zu ändern, dass die Gasphase kein Synthesegas oder unerwünschte Gasprodukte enthält. Entsprechend kann auch die wässrige Produktlösung analysiert werden, und, falls die Produktzusammensetzung von einer gewünschten Produktzusammensetzung abweicht, können die Fermentationsbedingungen entsprechend geändert werden, damit vermehrt die gewünschten Fermentationsprodukte entstehen.

Das Taktintervall des Hochdruckventils 3 kann über ein elektrisches Mess-, Steuer- und Regelungssystem vorgegeben werden. Die Vorgabe, die das abgelassene Volumen der wässrigen Lösung bestimmt, ergibt sich abgesehen von den unveränderlichen Vorrichtungsparemtern wie den Dimensionen der Auslassleitung aus den zu- und abgeführten Volumina: zugeführte Nährlösung, zugeführte saure oder basische Hilfslösung zur Regelung des pH-Werts, zugeführtes und ausströmendes Gas.

Um daher zur Einstellung der Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils 3 die Betriebsparameter zu erfassen, die Schwankungen unterliegen können, weist die Vorrichtung entsprechende Mess- und Regelungseinrichtungen auf. In Fig. 3 sind die Druckregelungseinrichtung 7, die eine Druckmessung des Prozessdrucks umfasst, Gasdurchflussmesser 8 und Füllstandmesser 9 dargestellt. Die Zuführvolumina von Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas können über nicht dargestellte Füllstands- oder Durchflussmesser erfasst werden.

Sämtliche Messvorrichtungen sind mit einer ebenfalls nicht dargestellten elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung kommunikativ verbunden, die die erfassten Messwerte zur Regelung der Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils 3 verarbeitet. Um auch die Zuführvolumina von Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas steuern bzw. regeln zu können, können auch die Hochdruckpumpen 15 und der Durchflussregler 13 mit der elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung verbunden sein.

Beispiel:

Ein Reaktor mit einem Volumen von 2,2 l wird mit 3,61 g/h Gasgemisch ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) beaufschlagt. Der Durchfluss der Lösung beträgt 60 g/h. Der Versuchsdruck beträgt 4 bar absolut. Die Öffnungszeit des Hochdruckventils der Auslassvorrichtung beträgt 0,15 s. Dieser Wert wurde experimentell für die eingesetzte Anlage und unter dem Versuchsdruck von 4 bar ermittelt. Bei höheren Drücken wird dieser Wert für das bestehende System kleiner werden. Mit der Öffnungszeit von 0,15 s werden in der eingesetzten Anlage rund 1,7 g wässrige Suspension pro Takt aus dem System entfernt. Diese Menge hängt vom Gasanteil der wässrigen Suspension, von den Querschnitten und der Länge der verwendeten Leitungen ab. Daher sollten Öffnungs- und Schließzeiten im Rahmen erster Komponententests einer neuen Anlage unter Prozessbedingungen mit reinem Wasser bestimmt und beim späteren Betrieb angepasst werden. Im Ausführungsbeispiel beträgt das Taktintervall (Summe aus Öffnungs- und Schließzeit) 100 s. Über diese Einstellungen

wird die Menge der wässrigen Lösung im Reaktor über längere Zeiten konstant gehalten. Werden im Betrieb Abweichungen in der Bilanz zwischen Zuführung und Ausleitung festgestellt, kann das Taktintervall angepasst werden, im genannten Beispiel etwa innerhalb des Bereichs von 105 s bis 95 s, sodass die Öffnungszeit konstant bleibt.

5

Die Vorrichtung und das Verfahren, die mit den gezeigten Figuren und dem Beispiel beschrieben wurden, stellen lediglich Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des Verfahrens dar, beschränken aber nicht den Schutzzumfang der Erfindung auf die beispielhaften Details. Für den Fachmann übliche Modifikationen wie Abweichungen in Anzahl und Anordnung von Zu- und Auslasseinrichtungen beispielsweise sollen im Schutzzumfang umfasst sein.

10

## BEZUGSZEICHENLISTE

1	Reaktor
2	Auslassleitung
3	Hochdruckventil
4	Abscheider
5	Gasdurchflussmessung (und ggf. Analyse)
6	Füllstands-/Durchflussmessung wässrige Phase
7	Druckregeleinrichtung
8	Gasdurchflussmessung
9	Füllstandmessung
10	Vorrat wässrige Nährlösung (ggf. mit Füllstandmessung)
11	Vorrat Hilfslösung
12	Synthesegasquelle
13	Durchflussregler
14	Kompressor
15	Hochdruckpumpe
A, B, C	Zuführvorrichtung für Nährlösung, Hilfslösung und Synthesegas
G, W	Gasphase, wässrige Lösung

## PATENTANSPRÜCHE

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas, wobei die Vorrichtung einen Reaktor (1) aufweist,
  - der für einen Prozessdruck ausgelegt ist, der in einem Bereich von 1,1 bis 200 bar liegt, und
  - in den zumindest zwei Zuführvorrichtungen für Edukt und Zusatzstoffe münden, und
  - der mit einem Gasauslass verbunden ist, der eine Druckregelungseinrichtung (7) aufweist, und
  - der eine Auslassvorrichtung für eine wässrige Lösung (W) aufweist,**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Auslassvorrichtung eine pumpenlos betriebene Auslassvorrichtung mit einer Auslassleitung (2) mit einem zeitgesteuerten Hochdruckventil (3) zur Steuerung einer Öffnungs- und Schließzeit ist.
  
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Zuführvorrichtungen für Edukt und Zusatzstoffe

  - eine Zuführvorrichtung (A) für Nährlösung,
  - eine Zuführvorrichtung (B) für Hilfslösung und
  - eine Zuführvorrichtung (C) für Synthesegasumfassen.
  
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils (3) in Abhängigkeit von Vorrichtungs- und Betriebsparametern derart steuerbar sind, dass eine Masse oder ein Volumen der aus dem Reaktor (1) während der Öffnungszeit austretenden wässrigen Lösung (W) so vorbestimmbar ist, dass der Prozessdruck nicht unter einen vorbestimmten Schwellendruck fällt, der in einem Bereich von 95 bis 99,5 % des Prozessdrucks liegt.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die Vorrichtungsparameter zumindest die Dimensionen der Auslassleitung (2) umfassen, und  
die Betriebsparameter aus der Gruppe sind, die den Prozessdruck, ein zugeführtes Volumen jeden Edukts und ein aus dem Gasauslass ausströmendes Gasvolumen umfassen,  
wobei die Vorrichtung bevorzugt zumindest eine dem jeweiligen Betriebsparameter entsprechende Messeinrichtung (7, 8, 9) zur Messung des Prozessdrucks, der Zuführvolumina an Edukt und des aus dem Gasauslass ausströmenden Gasvolumens aufweist,  
wobei die zumindest eine Messeinrichtung (7, 8, 9) mit einer elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung verbunden ist, die zumindest mit dem Hochdruckventil (3) verbunden ist, wobei die elektronische Mess- und Regelungseinrichtung zur Erfassung und Verarbeitung von Messwerten der zumindest einen Messeinrichtung (7, 8, 9) und zur automatisierten Einstellung der Öffnungs- und Schließzeit des Hochdruckventils (3) in Abhängigkeit der Vorrichtungsparameter und der Messwerte ausgebildet ist.
5. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
eine Öffnung der Auslassleitung (2)  
- in einem unteren Bereich des Reaktors (1), bevorzugt an einem Boden des Reaktors (1) angeordnet ist, oder  
- in einem oberen Bereich des Reaktors (1), bevorzugt in einem Bereich eines Flüssigkeitspegelstands der in dem Reaktor (1) vorliegenden wässrigen Lösung (W) angeordnet ist.
6. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
der Reaktor eine zweite Auslassvorrichtung aufweist, die eine zweite Auslassleitung (2) mit einem zweiten Hochdruckventil (3) umfasst, wobei eine Öffnung der ersten Auslassleitung (2) in dem unteren Bereich des Reaktors (1), bevorzugt an dem Boden des Reaktors (1) angeordnet ist, und eine Öffnung der zweiten Auslassleitung (2) in dem oberen Bereich des Reaktors (1), bevorzugt in dem Bereich des Flüssigkeitspegelstands der in dem Reaktor (1) vorliegenden wässrigen Lösung (W) ange-

ordnet ist, wobei die erste und die zweite Auslassvorrichtung wahlweise betreibbar sind.

7. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die zumindest eine Auslassvorrichtung mit einer Abscheidevorrichtung (4) zur Trennung einer gasförmigen Phase von einer flüssigen Phase der wässrigen Lösung (W) verbunden ist,  
wobei  
sich bevorzugt an die Abscheidevorrichtung (4) stromabwärts auf einer Gasphasenseite eine Vorrichtung zur Gasdurchflussmessung (5) und auf einer Flüssigphasenseite eine Vorrichtung zur Füllstands- oder Durchflussmessung (6) anschließt.
8. Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 2 bis 7,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die Zuführvorrichtung (A) für die Nährlösung eine Vorratsvorrichtung (10) und eine zugeordnete Hochdruckpumpe (15) aufweist;  
die Zuführvorrichtung (B) für die Hilfslösung eine Vorratsvorrichtung (11) und eine zugeordnete Hochdruckpumpe (15) aufweist; und  
die Zuführvorrichtung (C) für Synthesegas mit einer Synthesegasquelle (12) fluidisch verbunden ist und in Abhängigkeit eines Synthesegasdrucks der Synthesegasquelle (12)  
- einen Durchflussregler (13) oder  
- einen Kompressor (14) und einen Durchflussregler (13)  
aufweist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die Hochdruckpumpen (15) und der Durchflussregler (13) mit der elektronischen Mess- und Regelungseinrichtung verbunden sind, die ferner zur Steuerung der Hochdruckpumpen (15) und des Durchflussreglers (13) zur Regelung der zugeführten Volumina von Edukten und Zusatzstoffen ausgebildet ist.
10. Verfahren zur kontinuierlichen Fermentation von Synthesegas bei einem Prozessdruck, der in einem Bereich von 1,1 bis 200 bar liegt, unter Verwendung einer Vorrichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,

**umfassend die Schritte**

- in dem Reaktor (1) Vorlegen einer Suspension mit Synthesegasfermentationsbakterien als wässrige Lösung (W), bis zu einem vorbestimmten Füllstand in dem Reaktor (1);
  - kontinuierlich Zuführen des Edukts und kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Zuführen der Zusatzstoffe in den Reaktor (1);
  - dabei in dem Reaktor (1) Einstellen des Prozessdrucks der Gasphase (G) in dem Bereich von 1,1 bis 200 bar;
- und
- kontinuierlich zeitgesteuert Öffnen und Schließen des Hochdruckventils (3), dabei Auslassen des vorbestimmten Volumens der wässrigen Lösung (W) aus dem Reaktor (1).

11. Verfahren nach Anspruch 10,

**wobei**

in dem Reaktor (1) der Prozessdruck der Gasphase (G) in dem Bereich von 2 bis 20 bar eingestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,

**wobei**

das kontinuierlich Zuführen des Edukts und das kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Zuführen der Zusatzstoffe in den Reaktor (1) das

- kontinuierlich Zuführen des Synthesegases in den Reaktor (1) mit der Zuführvorrichtung (C);
- kontinuierlich oder semi-kontinuierlich Zuführen der Nährlösung in den Reaktor (1) mit der Zuführvorrichtung (A); und
- bedarfsabhängig Zuführen der Hilfslösung zur Einstellung eines pH-Werts der wässrigen Lösung (W) im Reaktor (1) mit der Zuführvorrichtung (B) umfasst.

Fig. 1.

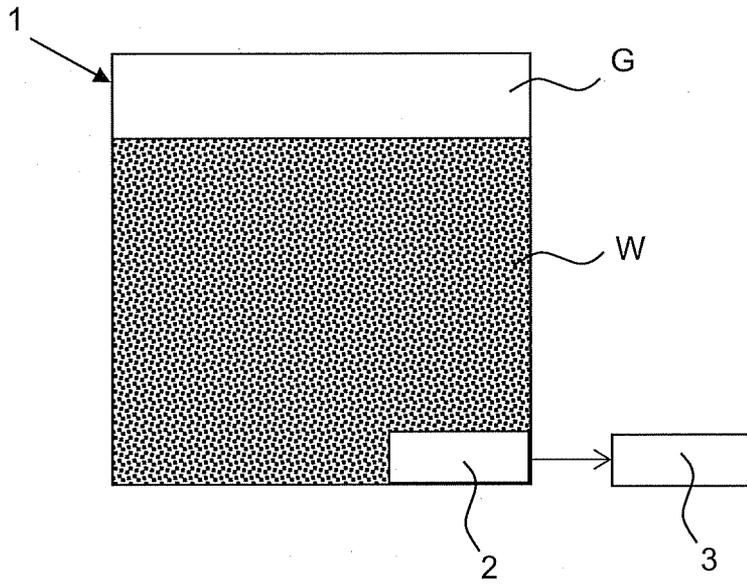


Fig. 2.

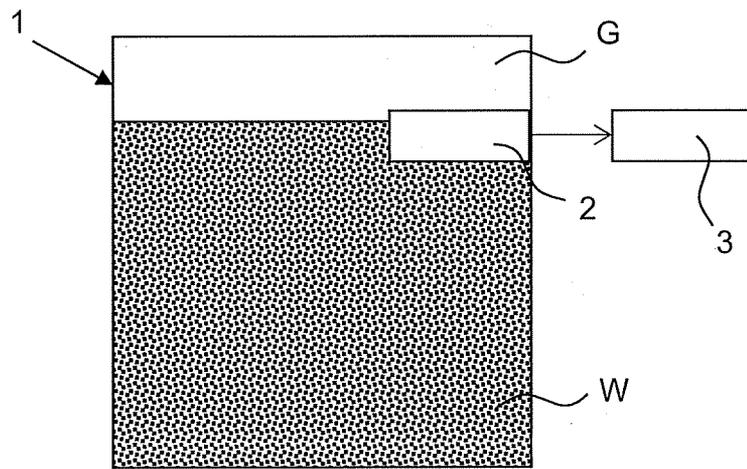
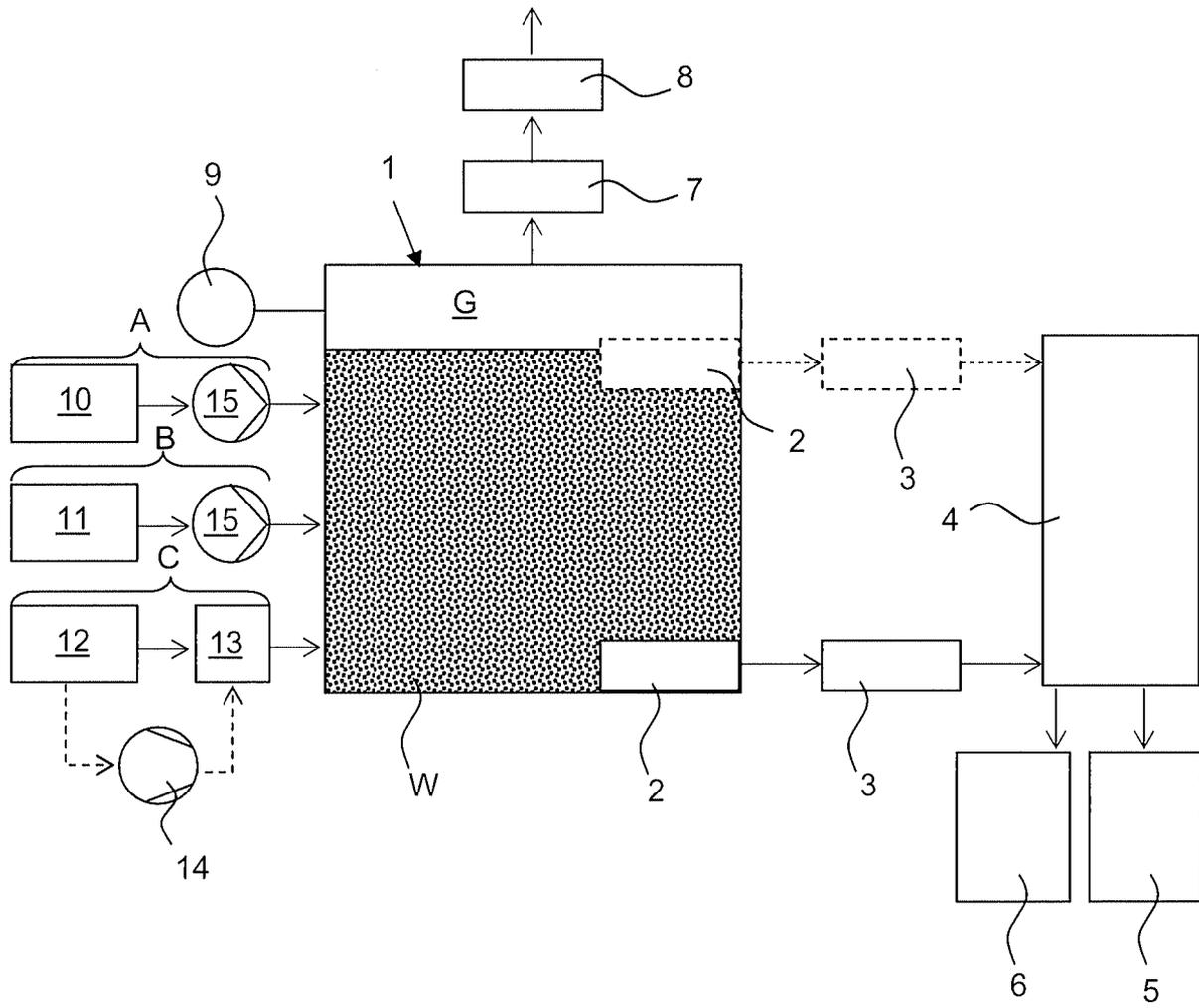


Fig. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/025399

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C12M 1/00</i> (2006.01)i; <i>C12M 1/107</i> (2006.01)i; <i>C12P 7/06</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C12M; C12P  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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2013005010 A1 (BELL PETER SIMPSON [US] ET AL) 03 January 2013 (2013-01-03) figures 1,2 paragraphs [0004], [0005], [0040], [0048], [0057], [0061], [0062]	1-6,10-12 1-12
Y	US 2015337343 A1 (BENKWITZ FRANK [NZ] ET AL) 26 November 2015 (2015-11-26) figures 1,2 paragraphs [0178] - [0186], [0193], [0229], [0237]	1-12
A	US 9914945 B2 (COSKATA INC [US]; SYNATA BIO INC [US]) 13 March 2018 (2018-03-13) figure 1 column 1, lines 7-10,39-50 column 2, lines 38-47 column 3, lines 10-43 column 13, lines 1-26	1-12
A	EP 1303629 B1 (EMMAUS FOUNDATION INC [US]) 05 July 2006 (2006-07-05) paragraphs [0009] - [0020]; claims; figures 1,2	1,10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>08 December 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 December 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Böhm, Ingo</b>  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/025399**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2018, No. 32, AN 2018-32737P, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002801418 & CN 107937250 A (ZHEJIANG AGRIC SCI ACAD) 20 April 2018 (2018-04-20) abstract	1,10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/025399**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013005010	A1	03 January 2013	AR	086778	A1	22 January 2014
				AR	086779	A1	22 January 2014
				AU	2012275931	A1	23 January 2014
				AU	2012275933	A1	23 January 2014
				BR	112013033711	A2	24 January 2017
				BR	112013033713	A2	04 July 2017
				CA	2840281	A1	03 January 2013
				CA	2840283	A1	03 January 2013
				CN	103930538	A	16 July 2014
				CN	103958659	A	30 July 2014
				CN	103975056	A	06 August 2014
				CN	105296543	A	03 February 2016
				CN	105861577	A	17 August 2016
				CN	107384744	A	24 November 2017
				CR	20140054	A	05 June 2014
				EA	201490135	A1	30 October 2014
				EA	201490136	A1	30 September 2014
				EA	201990185	A1	28 June 2019
				EP	2726593	A2	07 May 2014
				EP	2726594	A1	07 May 2014
				EP	2726598	A1	07 May 2014
				ES	2609302	T3	19 April 2017
				ES	2610930	T3	04 May 2017
				JP	6094833	B2	15 March 2017
				JP	6098000	B2	22 March 2017
				JP	2014518089	A	28 July 2014
				JP	2014518090	A	28 July 2014
				KR	20140046453	A	18 April 2014
				KR	20140050021	A	28 April 2014
				KR	20180099921	A	05 September 2018
				MX	348760	B	27 June 2017
				MX	350072	B	25 August 2017
				NZ	619557	A	31 March 2016
				NZ	619583	A	29 January 2016
				PL	2726593	T3	28 April 2017
				PL	2726598	T3	30 June 2017
				TW	201303009	A	16 January 2013
				TW	201303012	A	16 January 2013
				TW	201305327	A	01 February 2013
				TW	201809256	A	16 March 2018
				US	2013005010	A1	03 January 2013
				US	2013005011	A1	03 January 2013
				US	2013005014	A1	03 January 2013
				US	2013005021	A1	03 January 2013
				US	2014045246	A1	13 February 2014
				US	2016090610	A1	31 March 2016
				WO	2013002947	A2	03 January 2013
				WO	2013002948	A1	03 January 2013
				WO	2013002949	A1	03 January 2013
				ZA	201400118	B	27 July 2016

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/025399**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				ZA	201400158	B	27 January 2016
US	2015337343	A1	26 November 2015	AU	2012396327	A1	11 June 2015
				BR	112015013011	A2	11 July 2017
				CA	2892303	A1	12 June 2014
				CN	104995306	A	21 October 2015
				EA	201591043	A1	29 July 2016
				EP	2929038	A1	14 October 2015
				JP	6347788	B2	27 June 2018
				JP	2016500258	A	12 January 2016
				KR	20150091110	A	07 August 2015
				MY	166531	A	10 July 2018
				NZ	708502	A	26 October 2018
				US	2015337343	A1	26 November 2015
				WO	2014088427	A1	12 June 2014
US	9914945	B2	13 March 2018	US	2016281115	A1	29 September 2016
				WO	2016160526	A1	06 October 2016
EP	1303629	B1	05 July 2006	AT	332390	T	15 July 2006
				AU	7710301	A	05 February 2002
				BR	0112251	A	24 June 2003
				CA	2416500	A1	31 January 2002
				CN	1444658	A	24 September 2003
				CR	6891	A	30 June 2005
				DE	60121335	T2	02 August 2007
				DK	1303629	T3	30 October 2006
				EA	200300158	A1	28 August 2003
				EC	SP034418	A	25 June 2003
				EP	1303629	A2	23 April 2003
				ES	2267794	T3	16 March 2007
				HU	0301388	A2	28 August 2003
				IL	153876	A	11 February 2009
				JP	4883872	B2	22 February 2012
				JP	2004504058	A	12 February 2004
				KR	20030036638	A	09 May 2003
				MX	PA03000711	A	04 June 2003
				NZ	523484	A	28 January 2005
				PL	205622	B1	31 May 2010
				PT	1303629	E	31 October 2006
				UA	76117	C2	15 April 2003
				US	2003211585	A1	13 November 2003
				US	2008213848	A1	04 September 2008
				US	2012077240	A1	29 March 2012
				US	2012083022	A1	05 April 2012
				US	2012088282	A1	12 April 2012
				US	2012088283	A1	12 April 2012
				US	2012088284	A1	12 April 2012
				US	2012094346	A1	19 April 2012
				US	2012094349	A1	19 April 2012
				US	2012115198	A1	10 May 2012
				US	2012122173	A1	17 May 2012
				WO	0208438	A2	31 January 2002

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/025399**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 107937250 A	20 April 2018	ZA 200300325 B NONE	07 August 2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C12M1/00 C12M1/107 C12P7/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C12M C12P		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2013/005010 A1 (BELL PETER SIMPSON [US] ET AL) 3. Januar 2013 (2013-01-03)	1-6, 10-12
Y	Abbildungen 1,2 Absätze [0004], [0005], [0040], [0048], [0057], [0061], [0062]	1-12
Y	US 2015/337343 A1 (BENKWITZ FRANK [NZ] ET AL) 26. November 2015 (2015-11-26) Abbildungen 1,2 Absätze [0178] - [0186], [0193], [0229], [0237]	1-12
	----- -/--	
<input checked="" 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 "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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Dezember 2020		18/12/2020
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  Böhm, Ingo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 9 914 945 B2 (COSKATA INC [US]; SYNATA BIO INC [US]) 13. März 2018 (2018-03-13) Abbildung 1 Spalte 1, Zeilen 7-10,39-50 Spalte 2, Zeilen 38-47 Spalte 3, Zeilen 10-43 Spalte 13, Zeilen 1-26 -----	1-12
A	EP 1 303 629 B1 (EMMAUS FOUNDATION INC [US]) 5. Juli 2006 (2006-07-05) Absätze [0009] - [0020]; Ansprüche; Abbildungen 1,2 -----	1,10
A	DATABASE WPI Week 201832 Thomson Scientific, London, GB; AN 2018-32737P XP002801418, & CN 107 937 250 A (ZHEJIANG AGRIC SCI ACAD) 20. April 2018 (2018-04-20) Zusammenfassung -----	1,10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/025399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2013005010	A1	03-01-2013	AR 086778 A1 22-01-2014
			AR 086779 A1 22-01-2014
			AU 2012275931 A1 23-01-2014
			AU 2012275933 A1 23-01-2014
			BR 112013033711 A2 24-01-2017
			BR 112013033713 A2 04-07-2017
			CA 2840281 A1 03-01-2013
			CA 2840283 A1 03-01-2013
			CN 103930538 A 16-07-2014
			CN 103958659 A 30-07-2014
			CN 103975056 A 06-08-2014
			CN 105296543 A 03-02-2016
			CN 105861577 A 17-08-2016
			CN 107384744 A 24-11-2017
			CR 20140054 A 05-06-2014
			EA 201490135 A1 30-10-2014
			EA 201490136 A1 30-09-2014
			EA 201990185 A1 28-06-2019
			EP 2726593 A2 07-05-2014
			EP 2726594 A1 07-05-2014
			EP 2726598 A1 07-05-2014
			ES 2609302 T3 19-04-2017
			ES 2610930 T3 04-05-2017
			JP 6094833 B2 15-03-2017
			JP 6098000 B2 22-03-2017
			JP 2014518089 A 28-07-2014
			JP 2014518090 A 28-07-2014
			KR 20140046453 A 18-04-2014
			KR 20140050021 A 28-04-2014
			KR 20180099921 A 05-09-2018
			MX 348760 B 27-06-2017
			MX 350072 B 25-08-2017
			NZ 619557 A 31-03-2016
			NZ 619583 A 29-01-2016
			PL 2726593 T3 28-04-2017
			PL 2726598 T3 30-06-2017
			TW 201303009 A 16-01-2013
			TW 201303012 A 16-01-2013
			TW 201305327 A 01-02-2013
			TW 201809256 A 16-03-2018
			US 2013005010 A1 03-01-2013
US 2013005011 A1 03-01-2013			
US 2013005014 A1 03-01-2013			
US 2013005021 A1 03-01-2013			
US 2014045246 A1 13-02-2014			
US 2016090610 A1 31-03-2016			
WO 2013002947 A2 03-01-2013			
WO 2013002948 A1 03-01-2013			
WO 2013002949 A1 03-01-2013			
ZA 201400118 B 27-07-2016			
ZA 201400158 B 27-01-2016			
US 2015337343	A1	26-11-2015	AU 2012396327 A1 11-06-2015
			BR 112015013011 A2 11-07-2017
			CA 2892303 A1 12-06-2014
			CN 104995306 A 21-10-2015
			EA 201591043 A1 29-07-2016
			EP 2929038 A1 14-10-2015

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/025399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
		JP 6347788 B2	27-06-2018	
		JP 2016500258 A	12-01-2016	
		KR 20150091110 A	07-08-2015	
		MY 166531 A	10-07-2018	
		NZ 708502 A	26-10-2018	
		US 2015337343 A1	26-11-2015	
		WO 2014088427 A1	12-06-2014	
-----				
US 9914945	B2	13-03-2018	US 2016281115 A1	29-09-2016
			WO 2016160526 A1	06-10-2016
-----				
EP 1303629	B1	05-07-2006	AT 332390 T	15-07-2006
			AU 7710301 A	05-02-2002
			BR 0112251 A	24-06-2003
			CA 2416500 A1	31-01-2002
			CN 1444658 A	24-09-2003
			CR 6891 A	30-06-2005
			DE 60121335 T2	02-08-2007
			DK 1303629 T3	30-10-2006
			EA 200300158 A1	28-08-2003
			EC SP034418 A	25-06-2003
			EP 1303629 A2	23-04-2003
			ES 2267794 T3	16-03-2007
			HU 0301388 A2	28-08-2003
			IL 153876 A	11-02-2009
			JP 4883872 B2	22-02-2012
			JP 2004504058 A	12-02-2004
			KR 20030036638 A	09-05-2003
			MX PA03000711 A	04-06-2003
			NZ 523484 A	28-01-2005
			PL 205622 B1	31-05-2010
			PT 1303629 E	31-10-2006
			UA 76117 C2	15-04-2003
			US 2003211585 A1	13-11-2003
			US 2008213848 A1	04-09-2008
			US 2012077240 A1	29-03-2012
			US 2012083022 A1	05-04-2012
			US 2012088282 A1	12-04-2012
			US 2012088283 A1	12-04-2012
			US 2012088284 A1	12-04-2012
			US 2012094346 A1	19-04-2012
			US 2012094349 A1	19-04-2012
			US 2012115198 A1	10-05-2012
			US 2012122173 A1	17-05-2012
			WO 0208438 A2	31-01-2002
			ZA 200300325 B	07-08-2003
-----				
CN 107937250	A	20-04-2018	KEINE	
-----				