

(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
16. August 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/58586 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 29/06**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01355
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Februar 2001 (08.02.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 06 122.2 11. Februar 2000 (11.02.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). **WALCH, Andreas** [DE/DE]; Roseggerweg 5, 74193 Schwaigern (DE). **RIEBER, Norbert** [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, 68259 Mannheim (DE). **HARDER, Wolfgang** [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, 69469 Weinheim (DE).
- (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Analge 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/58586 A1

(54) Title: OXIDIC MATERIAL AND A METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: OXIDISCHES MATERIAL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to an oxidic material comprising a crystalline silicate phase having a zeolite structure and a compound (E) which contains the elements P, O and at least one element selected from the group consisting of the alkaline earth metals Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl and the lanthanides.

(57) Zusammenfassung: Oxidisches Material, umfassend eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und eine Verbindung (E), die die Elemente P, O und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, enthält.

Oxidisches Material und Verfahren zu dessen Herstellung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines oxidischen Materials, das die Elemente Silicium, Sauerstoff, Phosphor und mindestens ein Erdalkalimetall oder ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, umfaßt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des oxidischen Materials sowie die Verwendung des oxidischen Materials als Katalysator.

15 Oxidische Materialien, die eine Silikatphase mit Zeolithstruktur aufweisen, werden in zahlreichen technischen und großtechnischen Verfahren beispielsweise als Formkörper eingesetzt, wobei unter anderem die Anwendungsgebiete als Katalysatoren zu nennen sind. An Katalysatoren werden unterschiedlichste Anforderungen gestellt. Eines dieser Erfordernisse ist die mechanische Stabilität, die zum sinnvollen Einsatz essentiell wichtig ist. Hierbei ist darauf zu achten, daß die mechanische Stabilität, die bei der Herstellung des Formkörpers erzielt wird, nicht dadurch unwirtschaftlich wird, daß die Verbindungen, die dem Formkörper Stabilität verleihen, zu teuer sind oder zu viele Verfahrensschritte bei der Herstellung des Formkörpers durchgeführt werden müssen.

25

Die DE-A 197 23 950 beschreibt ein Verfahren zur Oxidation einer organischen Verbindung, die eine C-C-Doppelbindung aufweist, wobei ein Katalysator verwendet wird, der eine zeolithische Struktur aufweist. Als Bindemittel, die bei der Herstellung dieses Katalysator eingesetzt werden, sind sämtliche geeigneten

- 2 -

genannt. Als bevorzugte Bindemittel werden die Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Bors, des Phosphors, des Zirkoniums oder des Titans genannt, wobei als besonders bevorzugtes Bindemittel Siliciumoxid in der Form von Kieselol oder Tetraalkoxysilanen offenbart ist. Tone sowie Oxide des
5 Magnesiums oder des Berylliums sind ebenfalls als Bindemittel genannt.

Die EP-A 0 893 158 beschreibt Granulate, die bei geringem Gehalt an Silicium und Titan eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, wobei dieser Effekt auf Titandioxid als Binder zurückgeführt wird, das im Vergleich zu Granulaten
10 gemäß des Standes der Technik als Binder eingesetzt wird.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein oxidisches Material bereitzustellen, das, zu einem Formkörper verformt, hohe mechanische Stabilität aufweist. Eine weitere Aufgabe war es unter anderem, ein neues Bindermaterial
15 für zeolithische Silikate bereitzustellen.

Demgemäß betrifft die vorliegenden Erfindung ein oxidisches Material, umfassend eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und eine Verbindung (E), die die Elemente P, O und mindestens ein Element, ausgewählt aus der
20 Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, aus Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, enthält.

Der Begriff „oxidisches Material“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet solche Materialien, die mindestens eine kristalline
25 Silikatphase mit Zeolithstruktur aufweisen. Daher kann das oxidische Material auch nicht-kristalline Silikatphasen mit Zeolithstruktur oder/und kristalline Silikatphasen, die keine Zeolithstruktur ausweisen, oder/und weitere

Verbindungen, umfassen, wobei die weiteren Verbindungen oxidische oder nicht-oxidische Materialien sein können.

Prinzipiell kann das oxidische Material nach sämtlichen geeigneten Verfahren
5 hergestellt werden, solange gewährleistet ist, daß das resultierende Material
sowohl die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur als auch die Verbindung
(E) umfaßt.

Bevorzugt wird das oxidische Material derart hergestellt, daß die Verbindung (E)
10 bei der Herstellung der kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur eingesetzt
wird oder mit der bereits hergestellten kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur
in Kontakt gebracht wird. Unter anderem bevorzugt sind bei diesem
Inkontaktbringen das Vermischen der Verbindung (E) mit der kristallinen
Silikatphase oder das Aufbringen der kristallinen Silikatphase auf die Verbindung
15 (E). Ebenfalls bevorzugt sind Verfahren zur Herstellung des oxidischen Materials,
in denen die Verbindung (E) im Laufe des Verfahrens aus mindestens zwei
Vorläufern gebildet wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die
20 mindestens eine Verbindung (E) aus mindestens zwei Verbindungen (A) und (B)
während des Verfahrens gebildet. Sämtliche Verbindungen (A) und (B) sind
hierbei prinzipiell denkbar, aus denen im Laufe des Verfahrens mindestens eine
Verbindung (E) gebildet werden kann. So ist es unter anderem denkbar, daß
sowohl die mindestens eine Verbindung (A) als auch die mindestens eine
25 Verbindung (B) mindestens ein Erdalkalimetall oder/und mindestens ein
Lanthanid oder/und eines oder mehrere der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge,
Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl und Phosphor und Sauerstoff enthält.
Weiter kann die mindestens eine Verbindung (A) mindestens ein Erdalkalimetall

oder/und mindestens ein Lanthanid oder/und eines oder mehrere der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl und die mindestens eine Verbindung (B) Sauerstoff und Phosphor enthalten. Ebenso kann die mindestens eine Verbindung (A) Sauerstoff, mindestens ein Erdalkalimetall
5 oder/und mindestens ein Lanthanid oder/und eines oder mehrere der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl und die mindestens eine Verbindung (B) Phosphor enthalten. Weiter ist es denkbar, daß die Verbindung (A) mindestens ein Erdalkalimetall oder/und mindestens ein Lanthanid oder/und eines oder mehrere der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge,
10 Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl enthält, die Verbindung (B) Phosphor enthält und der Sauerstoff der Verbindung (E) bei der Reaktion zwischen (A) und (B) aus beispielsweise einer weiteren Verbindung, die bei der Reaktion zwischen (A) und (B) beteiligt ist, stammt. Es muß lediglich gewährleistet sein, daß die Verbindungen (A) und (B) derart miteinander
15 umgesetzt werden können, daß durch die Reaktion mindestens eine Verbindung (E) gebildet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Verbindung (A) eingesetzt, die Sauerstoff, mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den
20 Erdalkalimetallen, den Lanthaniden, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl, und keinen Phosphor enthält, und eine Verbindung eingesetzt, die Phosphor, jedoch kein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, enthält.

25

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines oxidischen Materials, umfassend eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und eine Verbindung (E), die die Elemente P, O und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al,

B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Verbindung (E) oder
- mindestens eine Verbindung (A), umfassend O, kein P und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, und mindestens eine Verbindung (B), umfassend mindestens P und kein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, wobei die Verbindungen (A) und (B) während des Verfahrens zu der Verbindung (E) umgesetzt werden, oder
- ein Gemisch aus der Verbindung (E) und mindestens einer Verbindung (A) und mindestens einer Verbindung (B)

mit der kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur während oder nach der Herstellung der Silikatphase oder während und nach der Herstellung der Silikatphase in Kontakt gebracht werden.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen (A), die ein Erdalkalimetall enthalten, wobei wiederum bevorzugt als Erdalkalimetall Calcium ist. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Verbindung (A) auch Sauerstoff, wobei es diesbezüglich möglich ist, daß die mindestens eine Verbindung (A) ein Oxid oder auch ein Oxidhydrat ist. Weiter kann die Verbindung (A) ein Hydroxid, ein Carbonat oder jede weiter Salz sein, das ein Anion enthält, das Sauerstoff umfaßt.

Hinsichtlich der Verbindung (B) sind solche Verbindungen bevorzugt, die mit einer Verbindung (A) zu einer Verbindung (E) umgesetzt werden können und Phosphor enthalten, wobei die Verbindungen (B) gegebenenfalls auch Sauerstoff



enthalten können. Dabei können die Verbindungen (B) beispielsweise Salze sein, die Anionen enthalten, die P und gegebenenfalls O umfassen. Als Kationen kommen in diesem Fall sämtliche geeigneten in Frage, wobei unter anderem bevorzugt Erdalkalimetallkationen oder Kationen der Lanthaniden oder Kationen der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl sind. Zusätzlich oder stattdessen sind auch andere geeignete Kationen denkbar, sofern diese bei der Herstellung des Formkörpers keine störenden Einflüsse zeigen oder die Verwendung der Formkörper nicht negativ beeinflussen. Selbstverständlich sind Kationen denkbar, die prinzipiell zwar die Verwendung stören könnten, vor Einsatz des Formkörpers in einem technischen Verfahren aber durch eine geeignete Maßnahme wie beispielsweise durch Waschen oder Erhitzen des Formkörpers aus dem Formkörper entfernt werden können. Als Beispiel für solche Kationen sei unter anderem das Ammoniumion genannt.

□

15 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Verbindung (A) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxidhydrat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und die Verbindung (B) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus 20 den Oxiden des Phosphors, Phosphorsäure, Phosphorhalogeniden und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Als Verbindungen (B) sind ebenso die Phosphoroxyhalogenide denkbar, wobei beispielsweise die monomeren und polymeren Phosphoroxyhalogenide des Typs 25 POX_3 und POX oder PO_2X genannt seien, wobei X für F, Cl oder Br steht.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen (B) eingesetzt, die mit (A) im Sinne einer Neutralisierungsreaktion zu einer

□

- 7 -

Verbindung (E) reagieren können. In einer wiederum bevorzugten Ausführungsform werden solche Verbindungen (B) bevorzugt, die mit den wie oben beschriebenen Verbindungen (A) derart reagieren, daß eine Verbindung gebildet wird, die Phosphat enthält.

5

Daher beschreibt die vorliegende Erfindung in besonders bevorzugten Ausführungsformen ein Verfahren, in denen aus den Verbindungen (A) und (B) ein Verbindung (E) gebildet wird, die ein Phosphat ist, wobei die Kationen bevorzugt Erdalkalimetallkationen oder Kationen der Lanthaniden oder Kationen der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl, weiter bevorzugt Erdalkalimetallkationen und besonders bevorzugt Calciumionen sind. Selbstverständlich kann die Verbindung (E) auch zwei oder mehr der oben beschriebene Kationen enthalten, wobei diese zwei oder mehr Kationen gleich oder verschieden voneinander sein können.

15

Als ganz besonders bevorzugte Verbindungen (E) sind sämtliche Verbindungen zu nennen, die Calciumkationen und Phosphatanionen in sämtlichen geeigneten stöchiometrischen Kombinationen aufweisen, wobei diese Verbindungen unter anderem auch Hydrate sein können. Solche Phosphate sind unter anderem in Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5. Auflage, Vol. A19, S. 497 – 499 (1991) beschrieben, die in den Kontext der vorliegenden Erfindung durch Bezugnahme einbezogen werden. Unter anderem zu nennen sind hierbei die Calciumphosphate wie etwa Calciumphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Calciumhydrogenphosphat, Tricalciumphosphat, Dicalciumdiphosphat oder Calciumtriphosphat. Weitere spezielle Erdalkaliphosphate sind beispielsweise in Römpp, Lexikon Chemie, Thieme, 10. Auflage, S. 234-235 genannt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein oxidisches Material, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (E) Calciumphosphat ist.

- 5 Die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur kann nach sämtlichen geeigneten Verfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, hergestellt werden.

Zeolithe an sich sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff „Mikroporen“,
10 wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in „Pure Appl. Chem.“ 57 (1985) S. 603-619, und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht über die bekannten Strukturen findet sich
15 beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher in „Atlas of Zeolite Structure Types“, Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

Im besonderen existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die
20 Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes
25 Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Im einzelnen sind etwa Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, zu nennen. Eine Vielzahl der Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben genannten Literaturstelle von Meier et al. beschrieben.

5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein oxidisches Material, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolithstruktur ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN,
10 CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN,
15 RTE, RTH, RÜT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON und einer Mischstruktur aus zwei oder mehr davon.

Im allgemeinen wird die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur in einem
20 Verfahren hergestellt, das mindestens ein Kristallisationsschritt aufweist. Typischerweise stellt man beispielsweise die vorgenannten Titanzeolithe dadurch her, daß man ein wäßriges Gemisch aus einer SiO₂-Quelle, einem Titanoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base, wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch in Gegenwart von Alkalilauge, in
25 einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur mehrere Stunden oder wenige Tage lang umsetzt, wobei ein kristallines Produkt erhalten wird. Dieses wird in der Regel abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der stickstoffhaltigen organischen Base bei erhöhter Temperatur calciniert. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts

in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor (Behrens et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, S. 678 - 680). Daran kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, wonach anschließend das Titanzeolith-
5 Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß, wie es etwa in der EP-A-0 276 362 beschrieben wird.

Die oben beschriebene Kristallisation des Zeolithen aus geeigneten Ausgangsstoffen durch hydrothermale Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 250 °C über einen ausreichend langen Zeitraum durchgeführt,
10 wobei sich temperaturbedingt ein autogener Druck einstellt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bei dieser hydrothermalen Umsetzung mindestens eine Verbindung (A) und mindestens eine
15 Verbindung (B) zugegeben. Generell sind sämtliche der oben genannten Verbindungen (A) und (B) einsetzbar, solange gewährleistet ist, daß gemäß (i) eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur gebildet wird.

Unter anderem ist es denkbar, daß unter den Reaktionsbedingungen der
20 hydrothermalen Umsetzung mindestens eine Verbindung (E) aus den Verbindungen (A) und (B) gebildet wird. Ebenso ist es denkbar, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die Verbindungen (A) und (B) nicht zu mindestens einer Verbindung (E) umgesetzt werden, sondern erst in einem nachfolgenden Schritt. Weiter können, falls mehrere Verbindungen (A) oder/und mehrere Verbindungen
25 (B) eingesetzt werden, eine oder mehrere Verbindungen (E) gebildet werden und mindestens eine weitere Verbindung (E) in einem nachfolgenden Schritt. Ebenso ist es möglich, daß nur ein Teil der Verbindungen (A) und (B) bei den Reaktionsbedingungen zu mindestens einer Verbindung (E) umgesetzt wird,

wobei in einem oder mehreren nachfolgenden Schritten der restliche Teil der Verbindungen (A) und (B) zu (E) umgesetzt wird. Unter anderem können in (i) auch zwei oder mehr voneinander verschiedene Verbindungen (E) gebildet werden und in einem nachfolgenden Schritt gegebenenfalls mindestens eine
5 weitere Verbindung (E) gebildet werden, die gleich oder verschieden von der oder den zuvor gebildeten Verbindungen (E) sein kann.

Selbstverständlich kann bei der Herstellung der kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur die Verbindung (E) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr
10 voneinander verschiedenen Verbindungen (E) direkt eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird hierbei die mindestens eine Verbindung (E) derart in das Verfahren eingebracht, daß sich während der Kristallisation der Silikatphase mit Zeolithstruktur die Kristalle auf der Verbindung (E) abscheiden.

15 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem Kristallisationsschritt, der bei der Herstellung der mindesten einen kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur durchlaufen wird, die mindestens eine Verbindung (E) als Trägermaterial eingesetzt wird.

20

Hierbei kann die mindestens eine Verbindung (E) beispielsweise als Pulver in das Verfahren eingesetzt werden. Möglich ist dabei, das Pulver entweder in trockener Form oder suspendiert in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in das Verfahren einzusetzen. Ebenso kann die Verbindung
25 (E) als Formkörper eingesetzt werden. Hinsichtlich der Geometrie des Formkörpers und Verfahren zu dessen Herstellung gibt es im wesentlichen keine Beschränkungen. Die Größe der Formkörper oder die Teilchengröße des Pulver kann beispielsweise im Bereich von 1 Mikrometer bis zu einigen Millimetern

liegen. Sollte das oxidische Material beispielsweise als Katalysatormaterial eingesetzt werden, wie untenstehend beschrieben, so kann die Größe der Formkörper oder die Teilchengröße des Pulvers insbesondere darauf abgestimmt werden, ob beim erfindungsgemäßen Einsatz beispielsweise Suspensions- oder Festbettfahrweise angestrebt wird. Ebenso kann die Form des Trägermaterials 5 darauf abgestimmt werden, ob der erfindungsgemäße Einsatz als Katalysator in flüssiger, gasförmiger oder überkritischer Phase erfolgt.

Bevorzugt werden für den Einsatz in der Gasphase beispielsweise Geometrien mit niedrigem Druckverlust, wie beispielsweise Hohlstränge, für den Einsatz in 10 flüssiger oder überkritischer Phase beispielsweise Geometrien mit kleineren Abmessungen wie beispielsweise Tabletten oder Stränge mit Abmessungen im Millimeterbereich.

Darüberhinaus kann die gemäß (i) anfallende Suspension umfassend die 15 kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur auch dadurch mit der Verbindung (E) und/oder den Verbindungen (A) und (B) zusammengebracht werden, indem diese gemeinsam im Rahmen einer Trocknung der die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur enthaltenden Suspension mittels einer Sprühtrocknung und/oder 20 Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung, die jeweils kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden können, miteinander in Kontakt gebracht werden.

Die Trocknung wird unter Einhaltung einer Temperatur im Bereich von 100 bis 25 350 °C, vorzugsweise 100 bis 250 °C unter Einhaltung der verfahrenstechnisch gebotenen Sicherheitsbedingungen soweit getrocknet, daß ein freifließendes Pulver erhalten wird. Vorzugsweise wird die Trocknung in einer Atmosphäre durchgeführt, die Sauerstoff und mindestens ein Inertgas umfaßt. Vorzugsweise

wird diese Atmosphäre als Trägergasstrom Kreis gefahren. Als Inertgas können alle üblichen Inertgase, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Helium sowie Argon oder Gemische aus zwei oder mehr davon, verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre beträgt vorzugsweise weniger als 5
10 Vol.-%, weiter bevorzugt weniger als 5 Vol.-%. Ferner kann als Inertgas ein Rauchgasgemisch mit einem CO_x -Gehalt, der sicherstellt, daß es keine Explosionsprobleme gibt, verwendet werden, wobei ein derartiges Rauchgasgemisch durch Erdgas-Verbrennung zur Rauchgas-Erzeugung und gleichzeitiger Energiegewinnung für die energieintensiven Stufen des Verfahrens gekoppelt werden kann.

Dabei ist es im Rahmen der erfindungsgemäßen Trocknung essentiell, daß die Atmosphäre, insbesondere hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes, so eingestellt wird, daß sicher außerhalb der Explosionsgrenzen gearbeitet wird.

15

Sollte im erfindungsgemäßen Verfahren, wie oben beschrieben, ein oxidisches Material hergestellt worden sein, daß die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und mindestens eine Verbindung (A) und mindestens eine Verbindung (B) umfaßt, so ist es denkbar, in einem nächsten Verfahrensschritt
20 das oxidische Material Bedingungen auszusetzen, unter denen mindestens eine der Verbindungen (A) und mindestens eine der Verbindungen (B) zu mindestens einer Verbindung (E) umgesetzt werden. Hinsichtlich dieser Reaktionsbedingungen existieren im wesentlichen keine Beschränkungen, solange gewährleistet ist, daß im oxidischen Material mindestens eine kristalline Silikatphase mit
25 Zeolithstruktur verbleibt.

Im Anschluß an die Herstellung der kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur kann im erfindungsgemäßen Verfahren aus der kristallinen Silikatphase ein Formkörper hergestellt werden.

- 5 Unter anderem ist es hierbei denkbar, aus dem oxidischen Material, das wie oben beschrieben hergestellt wurde und das die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und die Verbindung (E) umfaßt, einen Formkörper herzustellen. Ebenso ist es denkbar, eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur, die keine Verbindung (E) enthält, in geeigneter Weise mit mindestens einer Verbindung (E)
- 10 zu vermischen und aus dem resultierenden Gemisch in geeigneter Weise einen Formkörper herzustellen. Weiter ist es denkbar, ein oxidisches Material, das die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und mindestens eine Verbindung (A) und mindestens eine Verbindung (B) umfaßt, unter Bedingungen zu einem Formkörper zu verformen, unter denen mindestens eine Verbindung (A) und
- 15 mindestens eine Verbindung (B) zu mindestens einer Verbindung (E) umgesetzt werden.

- In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur mit einer Verbindung (E) vermischt und das
- 20 Gemisch zu einem Formkörper verformt.



- Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikatphase mit Zeolithstruktur, zu einem Formkörper verformt wird, wobei die Verbindung (E) als Bindermaterial
- 25 zugesetzt wird.



Die obenstehend beschriebene bevorzugte Ausführungsform umfaßt auch eine Verfahrensführung, in der die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur mit einem Gemisch aus mindestens einer Verbindung (E) und mindestens einer Verbindung (A) und mindestens einer Verbindung (B) oder einem Gemisch aus
5 mindestens einer Verbindung (A) und mindestens einer Verbindung (B) gemischt wird und unter Bedingungen zu einem Formkörper verformt wird, unter denen die mindestens eine Verbindung (A) und die mindestens eine Verbindung (B) zu mindestens einer Verbindung (E) umgesetzt werden, wobei die dadurch erhaltene Verbindung (E) gleich oder verschieden von der Verbindung (E) sein kann, die in
10 der Mischung aus den Verbindungen (E), (A) und (B) zugegeben wurde.

Die mindestens eine Verbindung (A) und die mindestens eine Verbindung (B) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt bei Drücken von bis zu 150 bar und bei Temperaturen von bis zu 200 °C zu mindestens einer Verbindung
15 (E) umgesetzt.

Die kristalline Silikatphase wird hierbei trocken oder unter Zugabe einer geeigneten Menge an Flüssigkeit mit der mindestens einen Verbindung (E) oder dem Gemisch aus der mindestens einen Verbindung (A) und der mindestens einen
20 Verbindung (B) oder dem Gemisch aus der mindestens einen Verbindung (A) und der mindestens einen Verbindung (B) und der mindestens einen Verbindung (E) gemischt. Die Menge an Flüssigkeit wird hierbei bevorzugt so bemessen, daß nach dem Vermischen ein Gemisch erhalten wird, das eine für das Verformen geeignete Viskosität aufweist.

25

Als Flüssigkeit kann hierbei jede geeignete Flüssigkeit oder jedes geeignete Flüssigkeitsgemisch verwendet werden. Unter anderem bevorzugt ist hierbei etwa Wasser oder eine oder mehrere wäßrige Lösungen, die die Verbindung (E) in

- suspendierter oder gelöster Form enthalten können. Ebenso ist es denkbar, daß die mindestens eine zugesetzte Flüssigkeit die mindestens eine Verbindung (A) oder die mindestens eine Verbindung (B) ist. Ebenso kann eine Flüssigkeit, in der mindestens Verbindung (A) oder mindestens eine Verbindung (B) oder
- 5 mindestens eine Verbindung (A) und mindestens einer Verbindung (B) gelöst oder suspendiert sind, eingesetzt werden. Als besonders bevorzugte Beispiele seien hierbei als Flüssigkeiten unter anderem etwa Wasser oder verdünnte Phosphorsäure oder wäßrige Lösungen von Erdalkaliverbindungen genannt.
- 10 Weitere Beispiele für geeignete Flüssigkeiten sind unter anderem polare organische Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohole oder Ketone.

In diesem Verformungsschritt können zusätzlich eine oder mehrere vikositätssteigernde Substanzen als Anteigungsmittel zugegeben werden, die unter

15 anderem dazu dienen, die Stabilität des uncalcinierten Formkörpers, wie untenstehend beschrieben, zu erhöhen. Dafür können alle geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Wasser sowie Mischungen von Wasser mit einer oder mehreren organischen Substanzen, sofern diese mit Wasser mischbar sind, als

20 Anteigungsmittel verwendet. Das Anteigungsmittel kann beim späteren Calcinieren des Formkörpers wieder entfernt werden.

Vorzugsweise werden organische, insbesondere hydrophile organische Polymere wie z.B. Cellulose, Cellulosederivate wie beispielsweise Methylcellulose, Ethylcellulose

25 oder Hexylcellulose, Polyvinylpyrolidon, Ammonium(meth)acrylate, Tylose oder Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet. Besonders bevorzugt wird Methylcellulose verwendet.

Als weitere Zusatzstoffe können Ammoniak, Amine oder aminartige Verbindungen wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkoholate zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in der EP-A 0 389 041, der EP-A 0 200 260 und der WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den
5 Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich, saure Zusatzstoffe zu verwenden. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt
10 sind Carbonsäuren.

Die Menge an diesen Hilfsstoffen beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben.

15 Zur Beeinflussung von Eigenschaften des Formkörpers wie z.B. Transportporenvolumen, Transportporendurchmesser und Transportporenverteilung kann man weitere Substanzen, vorzugsweise organische Verbindungen, insbesondere organische Polymere als weitere Zusatzstoffe zugeben, die auch die Verformbarkeit
20 der Masse beeinflussen können. Solche Zusatzstoffe sind unter anderem Alginat, Polyvinylpyrrolidone, Stärke, Cellulose, Polyether, Polyester, Polyamide, Polyamine, Polyimine, Polyalkene, Polystyrole, Styrol-Copolymere, Polyacrylate, Polymethylacrylate, Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure, hochmolekulare Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder
25 Polybutylenglykol, oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Ebenso sind Polymerdispersionen auf Acrylatbasis, Melaminharze, Phenolharze oder Polyurethane zu nennen. Die Gesamtmenge an diesen Stoffen, bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%. Bevorzugt
30 werden solche Verbindungen eingesetzt, die nach der Herstellung des Formkörpers

rückstandslos durch Trocken- und/oder Brennschritte in geeigneter Atmosphäre und bei erhöhter Temperatur aus dem Formkörper entfernt werden können.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens wird erzielt, wenn als
5 Verbindung (A) ein Carbonat wie beispielsweise ein Erdalkalicarbonat verwendet wird. Beim Prozeß des Calciniereus, wie untenstehend beschrieben, wird durch Erhitzen Kohlendioxid aus dem Carbonat freigesetzt, während das Kation wie beispielsweise ein Erdalkaliumkation im oxidischen Material verbleibt. Somit bietet sich dabei eine sehr kostengünstige Variante zur Porenbildung an, die ansonsten bei
10 Bindersystemen wie etwa Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Tonen nicht zum Einsatz kommen kann.

Das Gemisch kann vor dem eigentlichen Verformen in geeigneter Weise verdichtet werden, wobei wahlweise vor der Verdichtung das in der Regel noch pulverförmige
15 Gemisch 10 bis 180 min im Knetter oder Extruder homogenisiert werden. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10 °C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittels und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Das Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige Masse entstanden ist.

20

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt und für die Herstellung von z.B. Katalysator-Formkörpern geeignet sind, verwendet werden.

25

Vorzugsweise werden Verfahren verwendet, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 1,5 bis ungefähr 5 mm erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in
30 Ullmanns „Enzyklopädie der Technischen Chemie“, 4. Auflage, Bd. 2 (1972), S. 295

ff. beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse verwendet.

Durch die Wahl geeigneter Matrizen kann die geometrische Form des Formkörpers, insbesondere der Strangdurchmesser und die Querschnittsform, beeinflusst werden. Letztere kann in breiter Art und Weise variiert werden, indem man beispielsweise Waben-, Kleeblatt-, Wagenrad-, Stern-, Hohlstrang- oder andere Formen herstellt. Durch Agglomerationstechniken kann der Formkörper 5 imerfindungsgemäßen Verfahren ebenso in Kugelform mit variablem Durchmesser hergestellt werden. 10

Die Extrudate sind entweder Stränge oder Wabenkörper. Die Form der Waben ist beliebig. Es kann sich dabei beispielsweise um Rundstränge, Hohlstränge oder sternförmige Stränge handeln. Auch der Durchmesser der Waben ist beliebig. Über 15 die äußere Form sowie den Durchmesser entscheiden in der Regel die prozeßtechnischen Anforderungen, die durch das Verfahren, in dem der Formkörper eingesetzt werden soll, vorgegeben werden.

Nach Beendigung des Strangpressens oder des Extrudierens werden die erhaltenen 20 Formkörper bei im allgemeinen 50 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 250 °C bei Drücken von im allgemeinen 0,01 bis 5 bar, bevorzugt 0,05 bis 1,5 bar im Laufe von ungefähr 1 bis 20 h getrocknet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das oxidische Material, gleich ob als 25 Formkörper oder als Pulver, vor der weiteren Umsetzung gemäß (b) calciniert. Diese anschließende Calcinierung erfolgt bei Temperaturen von im allgemeinen im Bereich von Raumtemperatur bis zu 1200 °C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 800 °C und besonders bevorzugt von 450 bis 700 °C. Der Druckbereich wird ähnlich dem der Trocknung gewählt.

Die Calciniierung findet in oxidierender oder reduzierender Atmosphäre statt. In der Regel wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Vol.-% beträgt. Die Dauer der Calciniierung kann, bei Verwendung des oxidischen
5 Materials als Katalysator, derart angepaßt werden, daß beispielsweise eine erwünschte Kombination aus katalytischer Aktivität und mechanischer Stabilität erreicht wird.

Selbstverständlich können die oben beschriebenen Stränge oder Extrudate
10 konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise oben beschrieben. Findet eine Zerkleinerung statt, wird dabei vorzugsweise Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm erzeugt.

15

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

20 Wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus dem oxidischen Material ein Formkörper hergestellt, so kann dessen Gehalt an Verbindung (E) im wesentlichen frei bestimmt werden. Bevorzugt enthält der Formkörper in getrockneter und calcinierter Form Verbindung (E) in einem Bereich von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt
25 von 10 bis 40 Gew.-%.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur auf einen Formkörper aufgebracht, der die Verbindung (E) umfaßt. Ebenso sind Ausführungsformen des Verfahrens

denkbar, in denen ein oxidisches Material, das wie obenstehend beschrieben hergestellt wurde, auf einen Formkörper aufgebracht wird, der die Verbindung (E) umfaßt, wobei das oxidische Material diesbezüglich als Pulver oder Formkörper vorliegen kann, das oder der mindestens eine Verbindung (E) oder mindestens
5 eine Verbindung (A) oder mindestens eine Verbindung (B) enthalten kann. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur auf einen Formkörper aufgebracht, der mindestens eine Verbindung (E) enthält.

10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur auf einen Formkörper aufgebracht wird, der die Verbindung (E) umfaßt.

15 Ein vorgefertigter Formkörper, der die Verbindung (E) umfaßt, kann hierbei beispielsweise bevorzugt mit einer Suspension, die die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur umfaßt, beaufschlagt werden. Hierbei wird die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur im Sinne eines Washcoatings auf den Träger
20 aufgezogen. Um eine bessere Haftung der Silikatphase auf dem Trägermaterial zu erreichen, können auch geeignete Haftvermittler der Zeolithsuspension zugefügt werden. Als geeignete Haftvermittler sind unter anderem bevorzugt Acrylate oder Polyurethane zu nennen.

Der Begriff „Formkörper“, wie er in diesem Zusammenhang verwendet wird,
25 bezeichnet hierbei unter anderem auch geeignete Materialien von im wesentlichen beliebiger Geometrie, die mit mindestens einer Verbindung (E) beschichtet sind. Demgemäß kann oxidisches Material, das wie oben beschrieben hergestellt wurde, und besonders bevorzugt die kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur

auf beispielsweise Reaktorbestandteile oder auf in einen Reaktor einzubringende Metallpackungen wie beispielsweise statische Mischer vom Typ einer Sulzer- oder Mons-Packung oder Raschig-Ringe aufgebracht werden. Besonders bevorzugt wird hierbei zunächst eine Verfahrensführung, bei der das beschriebene
5 Material zunächst mit einer Verbindung (E), besonders bevorzugt mit einer Erdalkaliphosphatverbindung, beaufschlagt wird und anschließend die Silikatphase aus einer Suspension, wie oben beschrieben, aufgebracht wird.

Wird die Verbindung (E) auf ein Metall aufgebracht, so wird dieses Metall unter
10 anderem bevorzugt nach einem Verfahren vorbehandelt, wie es aus der Galvanik zur Reinigung von Metallen bekannt ist. Ebenso sei hier die Phosphatierung des Metalls genannt.

Diese vorstehend beschriebene Vorgehensweise wird bevorzugt in Verfahren
15 eingesetzt, in denen das oxidische Material bei katalytischen Prozessen in Form einer Reaktivdestillation verwendet wird. Eine weiterer Anwendungsbereich ist beispielsweise bei Mikroreaktoren oder bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen wie etwa Sensoren zu sehen. Hierbei können beispielsweise Wafer mittels litografischer Techniken lokal gezielt zunächst mit beispielsweise
20 Erdalkaliphosphatverbindungen beaufschlagt werden. In einem weiteren Schritt wird dann eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur darauf aufgebracht.

Das oxidische Material wird bevorzugt als Katalysator eingesetzt. Wie bereits oben beschrieben, kann das oxidische Material je nach gewünschtem
25 Einsatzgebiet als Pulver oder als Formkörper eingesetzt werden. Pulver oder Formkörper können wiederum auf ein weiteres Material wie beispielsweise den oben genannten Metallpackungen aufgebracht sein.



Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines oxidischen Materials, wie oben beschrieben, oder eines oxidischen Materials, herstellbar durch ein wie oben beschriebenes Verfahren, als Katalysator.

5 Insbesondere wird das oxidische Material zur Umsetzung von organischen Verbindungen eingesetzt. Unter anderem sind hierbei zu nennen:

- die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen und H_2O_2 oder aus Propen und Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern;
10
- Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die Umsetzung von Phenol und H_2O_2 oder von Phenol und Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern, zu Hydrochinon;
15
- die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren;
- die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von H_2O_2 oder Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern, und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise
20 die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon;
- Isomerisierungsreaktionen wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden;
- 25 - sowie weitere in der Literatur mit derartigen Formkörpern, insbesondere Zeolith-Katalysatoren beschriebene Umsetzungen, wie sie beispielsweise von W. Hölderich in „Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds“, Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche Oxidationsreaktionen von B. Notari in

Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), S. 413 bis 425, oder in Advances in Catalysis, Vol. 41, Academic Press (1996), S. 253 bis 334 beschrieben sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das oxidische Material als
5 Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen mit Hydroperoxid, bevorzugt mit Wasserstoffperoxid, eingesetzt. Hierunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Epoxidierungen verstanden, die mit Wasserstoffperoxid oder durch Einsatz von Wasserstoffperoxid liefernden Substanzen durchgeführt werden.

10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des oxidischen Materials, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Material als Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

15 Alkene, die für eine solche Funktionalisierung durch Epoxidation in Frage kommen, sind beispielsweise Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperlylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat,
20 Methylen cyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid,
25 Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vynlessigsäure,

ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Vorzugsweise eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Oxide für die
5 Epoxidation von Alkenen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt von Ethen, Propen oder Buten, und insbesondere von Propen zu den entsprechenden Alkenoxiden.

Nach Einsatz als Katalysator können die erfindungsgemäßen Oxide nach
10 sämtlichen geeigneten Verfahren zum erneuten Einsatz als Katalysator regeneriert werden. Im einzelnen sind dabei unter anderem die folgenden Verfahren zu nennen:

1. ein Verfahren das das Erhitzen eines verbrauchten Katalysators bei einer
15 Temperatur von weniger als 400 °C, aber höher als 150 °C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff für einen Zeitraum, der ausreichend zur Erhöhung der Aktivität des verbrauchten Katalysators ist, umfaßt, wie es in der EP-A 0 743 094 beschrieben ist;
- 20 2. ein Verfahren, das das Erwärmen eines verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von 150 °C bis 700 °C in Gegenwart eines Gasstroms, der höchstens 5 Vol.-% molekularen Sauerstoffs enthält, über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Aktivität des verbrauchten Katalysators zu verbessern, umfaßt, wie es in der EP-A 0 790 075 beschrieben ist;
- 25 3. ein Verfahren, in dem ein verbrauchter Katalysator durch Erhitzen bei 400 bis 500 °C in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases oder durch Waschen mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise bei einer Temperatur, die 5 °C bis 150 °C höher ist als die während der Umsetzung verwendete

Temperatur, behandelt wird, wie es in der JP-A 3 11 45 36 beschrieben wird;

4. ein Verfahren, in dem ein verbrauchter Katalysators durch Calcinieren bei
5 550 °C an Luft oder durch Waschen mit Lösungsmitteln behandelt wird, wobei die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt wird, wie es in „Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. 1986 (Tokyo)“ beschrieben wird;

5. ein Verfahren zur Regenerierung eines Katalysators, das die folgenden
10 Stufen (A) und (B) umfaßt:

(A) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und

15

(B) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1
20 bis 4 Vol.-% aufweist,

wobei das Verfahren auch die weiteren Stufen (C) und (D),

(C) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von
25 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist,

- (D) Abkühlen des in Stufe (C) erhaltenen regenerierten Katalysators in einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

umfassen kann. Details bezüglich dieses Verfahrens sind der DE-A 197 23 949.8 zu entnehmen;

6. ein Verfahren, in dem ein verbrauchter Katalysator durch thermische Behandlung unter einem Gasstrom bei Temperaturen von mindestens 130 °C derart regeneriert wird, daß die Zeit, in der sich der Gasstrom über dem Katalysator befindet, 2 Stunden nicht übersteigt. Details bezüglich dieses Verfahrens lassen sich der WO 98/18556 entnehmen.

Weiter ist es ebenso denkbar, den Katalysator zur Regenerierung mit mindestens einer Wasserstoffperoxidlösung oder auch mit einer oder mehreren oxidierenden Säuren zu waschen. Selbstverständlich können auch die vorstehend beschriebenen Methoden in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden.

Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung des oxidischen Materials als Katalysator bei der Umsetzung von organischen Verbindungen mit Wasserstoffperoxid ergibt sich, wenn die Verbindung (E) Phosphat enthält, denn durch Abgabe von Phosphat aus dem oxidischen Material an die Reaktionslösung, die Wasserstoffperoxid enthält, kann die Wasserstoffperoxidlösung stabilisiert

werden. Demgemäß ist es denkbar, zunächst unstabilisierte Wasserstoffperoxidlösung in das Verfahren einzusetzen, die durch Kontakt mit dem oxidischen Material stabilisiert wird. Insbesondere kann beispielsweise bei der Herstellung des oxidischen Materials ein Überschuß an Verbindung (E) zugegeben oder durch Reaktion der Verbindungen (A) und (B) hergestellt werden, wobei dieser Überschuß dann an die Wasserstoffperoxidlösung abgegeben wird. Durch den Überschuß wird beispielsweise vermieden, daß soviel der Verbindung (E), die als Binder bei der Herstellung eines Formkörpers, wie oben beschrieben, eingesetzt wurde, aus dem Formkörper an die Wasserstoffperoxidlösung abgegeben wird, daß beispielsweise die mechanische Stabilität oder/und die Aktivität oder/und die Selektivität des Katalysators beeinträchtigt wird.

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Phosphates, vorzugsweise eines Erdalkaliphosphates und besonders bevorzugt eines Calciumphosphates, das als Bestandteil eines Katalysators eingesetzt wird, zur Stabilisierung einer Wasserstoffperoxidlösung, die zur Umsetzung beispielsweise einer organischen Verbindung in Anwesenheit des Katalysators eingesetzt wird.

Sollte die Verbindung (E) Phosphat enthalten, so ist es weiter denkbar, der Reaktionslösung mindestens eine lösliche Phosphatverbindung zuzusetzen. Durch Zusatz dieser Verbindung kann beispielsweise erreicht werden, daß sich in der Reaktionslösung eine Phosphationenkonzentration einstellt, durch die verhindert wird, daß Phosphat aus der Verbindung (E) an die Reaktionslösung abgegeben wird.

Selbstverständlich ist es auch denkbar, daß das erfindungsgemäße oxidische Material neben der mindestens einen Verbindung (E) auch weitere geeignete

Verbindungen oder Elemente enthält. Insbesondere sind hierbei die Elemente zu nennen, die beispielsweise die Verbindung (A) umfaßt, und hierbei insbesondere die Erdalkalimetalle oder die Lanthaniden oder eines mehrere der Elemente Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In und Tl.

5

Eines oder mehrere dieser Elemente können hierbei beispielsweise durch ein geeignetes Ionenauschverfahren auf das oxidische Material aufgebracht werden.

In den folgenden Beispielen wird die vorliegende Erfindung näher erläutert.

10

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von TS-1

15 In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und

20 rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 bis 100 °C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

25 Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 Stunden

war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).

- 5 Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 Stunden das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt. (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,3 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf
10 eingesetztes SiO₂ betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm, und das Produkt zeigte im IR-Spektrum eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2: Herstellung eines Formkörpers

15

104 g eines Titanzeolith-Pulvers, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden mit 26 g Hydroxylapatit (3Ca₃(PO₄)₂Ca(OH)₂), 6,5 g Methylcellulose und 3,9 g Polyethylenoxid (Alkox E160) in einem Kneter vermischt. Über die Dauer von 90 min wurden insgesamt 40 ml deionisiertes Wasser zugegeben. Die pastöse
20 Masse wurde über eine 1 mm-Matrize mittels einer Strangpresse ausgeformt. Anschließend wurde bei 120 °C innerhalb von 6 h getrocknet und abschließend bei 500 °C innerhalb von 5 h unter Luft calciniert

Die Seitendruckfestigkeit der entstandenen Stränge, im folgenden mit Katalysator
25 A bezeichnet, betrug 15,5 N.

Vergleichsbeispiel: Herstellung eines Formkörpers mit SiO₂-Binder

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel
5 (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 77 ml einer Wasser-Methanol-Mischung zu, in welcher der Methanolgehalt 25 Gew.-% betrug. Diese Masse wurde weitere 2 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 1 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert.

10

Die Seitendruckfestigkeit der Stränge, im folgenden mit Katalysator B bezeichnet, lag im Mittel bei 8 bis 10 N.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 2

15

In einen Stahlautoklaven mit Korbeinsatz und Begasungsrührer wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der Katalysatoren A und B eingebaut.

Der Autoklav wurde mit 100 g Methanol befüllt, verschlossen und auf seine
20 Dichtigkeit überprüft. Anschließend wurde der Autoklav auf 40 °C temperiert und 11 g flüssiges Propen in den Autoklaven dosiert. Nun wurden mittels einer HPLC-Pumpe 9,0 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung 30 Gew.-%) in den Autoklaven gepumpt und die Wasserstoffperoxidreste in den Zuleitungen anschließend mit 16 ml Methanol
25 in den Autoklaven gespült. Der Anfangsgehalt der Reaktionslösung an Wasserstoffperoxid betrug 2,5 Gew.-%.

- 32 -

Nach 2 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der flüssige Auszug wurde cerimetrisch auf Wasserstoffperoxid untersucht.

Die Analyse und die Bestimmung des Gehalts an Propylenoxid (PO) erfolgte
5 gaschromatographisch.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse gegenübergestellt.

Tabelle 1

Katalysator	eingesetzte Menge / g	TS-1-Gehalt / Gew.-%	eingesetzte Menge an TS-1 / g	PO-Gehalt / Gew.-%
A	0,646	80	0,516	2,25
B	0,835	60	0,501	1,71

10

Es zeigt sich, daß der erfindungsgemäße Katalysator A gegenüber dem Katalysator gemäß des Standes der Technik B sowohl eine größere mechanische Härte als auch bessere katalytische Eigenschaften aufweist.



Patentansprüche

1. Oxidisches Material, umfassend eine kristalline Silikatphase mit
5 Zeolithstruktur und eine Verbindung (E), die die Elemente P, O und
mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den
Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr,
W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, enthält.
- 10 2. Oxidisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Verbindung (E) Calciumphosphat ist.
3. Oxidisches Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Zeolithstruktur ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus ABW,
15 ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFL, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX,
AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO,
AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA,
CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI,
EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV,
20 ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEL,
MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT,
MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON,
RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF,
STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG,
25 ZON und einer Mischstruktur aus zwei oder mehr davon.
4. Verfahren zur Herstellung eines oxidischen Materials, umfassend eine
kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur und eine Verbindung (E), die die

Elemente P, O und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 - die Verbindung (E) oder
- mindestens eine Verbindung (A), umfassend O, kein P und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, und mindestens eine
- 10 Verbindung (B), umfassend mindestens P und kein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Erdalkalimetallen, Al, B, Fe, Ga, Ti, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Cd, Te, Nb, Ta, Cr, W, Pb, In, Tl und den Lanthaniden, wobei die Verbindungen (A) und (B) während des Verfahrens zu der Verbindung (E) umgesetzt werden, oder
- 15 - ein Gemisch aus der Verbindung (E) und mindestens einer Verbindung (A) und mindestens einer Verbindung (B)

mit der kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur während oder nach der Herstellung der Silikatphase oder während und nach der Herstellung der Silikatphase in Kontakt gebracht werden.

20

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxidhydrat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und die Verbindung (B) ausgewählt wird aus der
- 25 Gruppe bestehend aus den Oxiden des Phosphors, Phosphorsäure, Phosphorhalogeniden und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem Kristallisationsschritt, der bei der Herstellung der mindesten einen kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur durchlaufen wird, die mindestens eine Verbindung (E) als Trägermaterial eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikatphase mit Zeolithstruktur zu einem Formkörper verformt wird, wobei die Verbindung (E) als Bindermaterial zugesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur, auf einen Formkörper aufgebracht wird, der die Verbindung (E) umfaßt.
- 20 9. Verwendung eines oxidischen Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eines oxidischen Materials, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, als Katalysator.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Material als Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J29/06

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)

IPC 7 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)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 496 226 A (GRACE W R & CO) 29 July 1992 (1992-07-29) page 2, line 1 -page 3, line 24	1,3,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 003 (C-557), 6 January 1989 (1989-01-06) & JP 63 216830 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 9 September 1988 (1988-09-09) abstract	1,2,4
X	US 5 968 343 A (DRAKE CHARLES A ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 2, line 23 - line 67	1,2
X	FR 2 761 905 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 16 October 1998 (1998-10-16) claims 1,4	1,2
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

5 June 2001

Date of mailing of the international search report

13/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/01355

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 23 950 A (BASF AG) 10 December 1998 (1998-12-10) cited in the application column 8, line 7 - line 38 -----	1
A	DE 26 21 106 A (EMERSON ELECTRIC CO) 30 December 1976 (1976-12-30) example A -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01355

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0496226 A	29-07-1992	US 5194412 A	16-03-1993
		BR 9200112 A	06-10-1992
		CA 2057738 A	23-07-1992
		DE 69201648 D	20-04-1995
		DE 69201648 T	13-07-1995
		ES 2070530 T	01-06-1995
		JP 4354541 A	08-12-1992
		MX 9200260 A	01-07-1992
		US 5286369 A	15-02-1994
		JP 63216830 A	09-09-1988
JP 4037050 B	18-06-1992		
US 5968343 A	19-10-1999	AU 715452 B	03-02-2000
		AU 6959198 A	27-11-1998
		CN 1253576 T	17-05-2000
		EP 0988355 A	29-03-2000
		NO 995446 A	04-01-2000
		WO 9850496 A	12-11-1998
		ZA 9803628 A	04-11-1998
FR 2761905 A	16-10-1998	NONE	
DE 19723950 A	10-12-1998	AU 7918898 A	21-12-1998
		CN 1266417 T	13-09-2000
		WO 9855430 A	10-12-1998
		EP 0986526 A	22-03-2000
DE 2621106 A	30-12-1976	US 3999999 A	28-12-1976
		US 3999995 A	28-12-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01355

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J29/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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)

PAJ, 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	EP 0 496 226 A (GRACE W R & CO) 29. Juli 1992 (1992-07-29) Seite 2, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 24 ---	1, 3, 4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 003 (C-557), 6. Januar 1989 (1989-01-06) & JP 63 216830 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 9. September 1988 (1988-09-09) Zusammenfassung ---	1, 2, 4
X	US 5 968 343 A (DRAKE CHARLES A ET AL) 19. Oktober 1999 (1999-10-19) Spalte 2, Zeile 23 - Zeile 67 ---	1, 2
X	FR 2 761 905 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 16. Oktober 1998 (1998-10-16) Ansprüche 1,4 ---	1, 2
	-/--	

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

5. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/01355

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 23 950 A (BASF AG) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 8, Zeile 7 - Zeile 38 -----	1
A	DE 26 21 106 A (EMERSON ELECTRIC CO) 30. Dezember 1976 (1976-12-30) Beispiel A -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01355

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0496226 A	29-07-1992	US 5194412 A	16-03-1993
		BR 9200112 A	06-10-1992
		CA 2057738 A	23-07-1992
		DE 69201648 D	20-04-1995
		DE 69201648 T	13-07-1995
		ES 2070530 T	01-06-1995
		JP 4354541 A	08-12-1992
		MX 9200260 A	01-07-1992
		US 5286369 A	15-02-1994
JP 63216830 A	09-09-1988	JP 1731863 C	17-02-1993
		JP 4037050 B	18-06-1992
US 5968343 A	19-10-1999	AU 715452 B	03-02-2000
		AU 6959198 A	27-11-1998
		CN 1253576 T	17-05-2000
		EP 0988355 A	29-03-2000
		NO 995446 A	04-01-2000
		WO 9850496 A	12-11-1998
		ZA 9803628 A	04-11-1998
FR 2761905 A	16-10-1998	KEINE	
DE 19723950 A	10-12-1998	AU 7918898 A	21-12-1998
		CN 1266417 T	13-09-2000
		WO 9855430 A	10-12-1998
		EP 0986526 A	22-03-2000
DE 2621106 A	30-12-1976	US 3999999 A	28-12-1976
		US 3999995 A	28-12-1976