

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07D 301/08, 301/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/21945 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07738 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 47 629.9 15. Oktober 1998 (15.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). STEIN, Bernd [DE/DE]; Im Grund 9a, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, 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). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR OXIDIZING AN ORGANIC COMPOUND HAVING AT LEAST ONE C-C DOUBLE BOND		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OXIDATION EINER MINDESTENS EINE C-C-DOPPELBINDUNG AUFWEISENDEN ORGANISCHEN VERBINDUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a method for oxidizing an organic compound or a mixture of two or more organic compounds having a C-C double bond, comprising the following step (II): reacting the organic compound or the mixture of two or more organic compounds with a medium containing molecular oxygen in the presence of a heterogeneous catalyst, wherein the medium also contains carbon monoxide (CO).</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das folgende Stufe (II) umfaßt: Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, wobei das Medium außerdem Kohlenmonoxid (CO) enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

**Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung
aufweisenden organischen Verbindung**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, wobei die organische Verbindung oder das
15 Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators umgesetzt wird. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren der vorstehenden Art, in dem der verwendete Katalysator regeneriert und gegebenenfalls nicht verbrauchte Komponenten
20 abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung, insbesondere von Olefinen und unter diesen bevorzugt Propylen, sind bekannt. So beschreibt die US 5,625,084 die Umsetzung von
25 Propylen zu Propylenoxid. Dort wird an silberhaltigen Katalysatoren Propen mit Sauerstoff zu Propylenoxid umgesetzt. Dabei werden jedoch nur Selektivitäten des Propens zu Propylenoxid von 50 bis 60% bei niedrigen Umsätzen erzielt. Eine große Menge des teuren Propens kann nicht zielgerichtet zu Propylenoxid umgesetzt werden.

30

Gemäß der EP-A 0 709 360 sowie der WO 98/00413 wird die Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen mit einem explosionsfähigen Knallgasgemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff an Au/Ti-Katalysatoren

beschrieben. Derartige Verfahren verlangen jedoch enorme und kostenintensive Sicherheitsmaßnahmen.

Ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Epoxiden ausgehend von Alkanen beschreibt die EP-A 0 850 936. Die Epoxidation wird durch Inkontaktbringen eines Gases, umfassend das Alken, Wasserstoff und nichtumgesetztes Alkan, mit Sauerstoff in Gegenwart eines Au enthaltenden Katalysators durchgeführt.

Der vorliegenden Erfindung lag nunmehr primär die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren der oben beschriebenen Art bereitzustellen, das - ohne die Nachteile des Einsatzes von explosiven Knallgasgemischen - mit Selektivitäten deutlich oberhalb von 60% in der Lage ist, Olefine in die entsprechenden Epoxide zu überführen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das folgende Stufe (II) umfaßt:

(II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, wobei das Medium außerdem Kohlenmonoxid (CO) enthält.

Bezüglich des erfindungsgemäß zur Oxidation verwendeten molekularen Sauerstoffs existieren keinerlei Beschränkungen. Es kann demnach Luft, im wesentlichen reiner molekularer Sauerstoff sowie Sauerstoff, der aus anderen Quellen wie z. B. Ozon und Stickoxiden herrührt, eingesetzt werden, wobei molekularer Sauerstoff bevorzugt ist.

Darüber hinaus ist es erfindungswesentlich, daß das Medium Kohlenmonoxid (CO) enthält. Auch dieses kann aus einer beliebigen Quelle stammen.

Vorzugsweise stammt das eingesetzte CO aus einem Synthesegas-Prozeß. Weitere Verfahren, aus denen das CO stammen kann, werden u. a. in K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, 2. Aufl. (1993), VCH Verlag Weinheim, S. 14ff., beschrieben, die hiermit vollumfänglich durch Bezugnahme
5 in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Darüber hinaus kann das Medium Wasserstoff oder Wasser, vorzugsweise in Form von Wasserdampf, sowie Wasserstoff und Wasser enthalten. Auch bezüglich der Quelle für Wasserstoff und Wasser bestehen keinerlei Be-
10 schränkungen, wobei insbesondere der Wasserstoff in situ durch beispielsweise Dehydrogenierung von Alkanen, die dann als Edukte Verwendung finden, hergestellt wird.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäß verwendete Medium ein gasförmiges
15 oder flüssiges Verdünnungsmittel enthalten, wie z. B. Helium, Stickstoff, Argon, Methan, Kohlendioxid, Wasserdampf oder Gemische davon, vorzugsweise Wasserdampf und/oder Kohlendioxid (in der Gasphase). Bei Durchführung der Umsetzung in Flüssigphase oder überkritisch kann in Gegenwart einer oxidations- und thermisch stabilen Flüssigkeit, wie z. B. chlorierten aliphatischen Alkoholen
20 wie z.B. Chlorpropanol, chlorierten Aromaten wie z. B. Chlor- oder Dichlorbenzol, sowie flüssigen Polyethern, Polyestern und Polyalkoholen durchgeführt werden.

Das Verhältnis der wesentlichen Komponenten des erfindungsgemäßen Ver-
25 fahrens, d.h. das Verhältnis von organischer Verbindung zu Sauerstoff zu CO, kann frei gewählt werden. Vorzugsweise beträgt es 1:0,1-10:0,1-10, weiter bevorzugt 1:1,5-5:0,3-3 und insbesondere 1:2:0,5 (jeweils organische Verbindung:O₂:CO).

30 Auch bezüglich der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren, mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung gibt

es prinzipiell keinerlei Beschränkungen. Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "C-C-Doppelbindung aufweisende organische Verbindung" umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Es kann sich dabei um eine niedermolekulare organische Verbindung, d.h. eine Verbindung, die ein Molekulargewicht von bis zu ungefähr 500 aufweist, sowie ein Polymer, d.h. eine Verbindung, die ein Molekulargewicht von mehr als 500 aufweist, handeln. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch für niedermolekulare organische Verbindungen der oben beschriebenen Art eingesetzt. Dabei kann es sich um lineare, verzweigt-kettige oder cyclische Verbindungen handeln, die aromatische, aliphatische, cycloaliphatische Gruppen, sowie eine Kombination aus zwei oder mehr davon, aufweisen können. Vorzugsweise weist die eingesetzte organische Verbindung 2 bis 30 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Sie ist weiter bevorzugt ein aliphatisches Monoolefin. Es ist jedoch auch möglich, daß die eingesetzte organische Verbindung mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, wie dies beispielsweise in Dienen oder Trienen der Fall ist. Sie kann zusätzliche funktionelle Gruppen, wie z. B. ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Estergruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Etherbrücke, eine Sulfidbrücke, eine Carbonylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon enthalten. Die Doppelbindung kann endständig oder innenliegend sein. Ferner kann sie Bestandteil einer cyclischen Struktur sein, wie dies beispielsweise bei Cyclohexen der Fall ist. Es kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr derartiger Verbindungen eingesetzt werden.

25

Weitere Beispiele für geeignete organische Verbindungen schließen ungesättigte Fettsäuren oder deren Derivate, wie z. B. Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, sowie Oligomere oder Polymere ungesättigter organischer Verbindungen, wie z.B. Polybutadien, ein.

30

Beispiele derartiger organischer Verbindungen schließen die folgenden ein:

Ethylen, Propylen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, iso-Butylen, Butadien, Pentene, Isopren, 1-Hexen, 3-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Diisobutylen, 1-Nonen, 1-Decen, Camphen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-
5 Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, Di-, Tri- oder Tetramere des Propylens, Styrol sowie andere vinylaromatische organische Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, Diphenylethylen, Polybutadien, Polyisopren, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclooctadien, Cyclododecen, Cyclododecatrien,
10 Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Methylencyclopentan, Methylencyclohexan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Methallylketon, Allylchlorid, Allylbromid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbutene, Allylalkohol, Allylcarbonat, Allylacetat, Alkylacrylate und -methacrylate, Diallylmaleat, Diallylphthalat,
15 ungesättigte Triglyceride, wie z.B. Sojaöl, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Recinolsäure sowie deren Ester einschließlich der Mono-, Di- und Triglyceridester.

Ferner können auch Gemische aus zwei oder mehr derartiger Verbindungen,
20 insbesondere Gemische der oben exemplarisch aufgeführten Verbindungen, eingesetzt werden.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art, wobei die mindestens eine C-C-Doppelbindung
25 aufweisende organische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem linearen oder verzweigt-kettigen aliphatischen, einem linearen oder verzweigt-kettigen aromatischen, einem linearen oder verzweigt-kettigen cycloaliphatischen Olefin, mit jeweils bis zu 30 C-Atomen und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

30

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung

niedermolekularer Olefine, wie z.B. Ethylen, Propylen, sowie der Butene, wobei insbesondere Propylen umgesetzt wird.

Als Katalysatoren werden in der erfindungsgemäßen Stufe (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens mikroporöse und/oder mesoporöse und/oder makroporöse Festkörper, die vorzugsweise mindestens ein Element der Gruppe VIIIa oder Ib oder mindestens ein Element aus jeder der Gruppen VIIIa und Ib umfassen, vorzugsweise solche, die Silber und/oder Gold, insbesondere bevorzugt Gold aufweisen, eingesetzt. Vorzugsweise enthalten die obigen Katalysatoren Au und/oder Ag im Bereich von jeweils ungefähr 0,01 bis ungefähr 20 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,3 bis ungefähr 1 Gew.-%.

Darüber hinaus können die verwendeten Katalysatoren zusätzlich noch die Elemente Si, Al, Ti, Zr oder deren Gemische enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Erfindung enthalten die verwendeten Katalysatoren zusätzlich noch Elemente der Gruppen Ia, IIa, IIIa, Seltenerdelemente aus der Reihe der Lanthaniden und Actiniden oder deren Gemische.

Darüber hinaus können Sie weiterhin Elemente der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb sowie VIIb enthalten.

Im einzelnen sind als besonders bevorzugte Katalysatoren die folgenden zu nennen:

Übergangsmetall enthaltende Zeolithe, wie sie in der DE-A 197 23 950 beschrieben werden;

Gold enthaltende Katalysatoren mit einem Träger auf der Basis von Titandioxid, wie in der EP-A 0 709 360 beschrieben;

Gold enthaltende Titansilicalite, vorzugsweise mikroporöse oder mesoporöse Titansilicalite, der Struktur TS-1, TS-2, Ti- β , Ti-ZSM-48 oder Ti-MCM-41, wie in der WO 98/00413 beschrieben;

ebenfalls Gold enthaltende Katalysatoren auf einem Titan enthaltenden Trägermaterial, die zusätzlich ein "Promotor"-Metall enthalten, das ausgewählt wird aus der I. und II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, sowie unter den Seltenerdmetallen der Reihe der Lanthaniden und Actiniden; für diesen Katalysator geeignete Träger schließen Titandioxid, Titansilicalite, Titanate der "Promotor"-Metalle, auf SiO₂ dispergiertes Titan und Silicate der "Promotor"-Metalle ein; derartige Katalysatoren werden in der WO 98/00414 beschrieben;

Katalysatoren, wie sie in der WO 98/00415 beschrieben werden, die Gold auf einem Träger, enthaltend Titan dispergiert auf Siliciumdioxid, enthalten;

Katalysatoren auf der Basis von auf einem Erdalkalimetallcarbonat aufgebracht Silber, die sowohl ein Kaliumsalz als auch einen Molybdän-Promotor enthalten, wie sie in der US 5,625,084 beschrieben sind.

Der Inhalt der oben genannten Druckschriften bezüglich der darin beschriebenen Katalysatoren und deren Herstellung wird durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Insbesondere bevorzugt werden erfindungsgemäß Katalysatoren eingesetzt, die ein Mesoporen oder Meso- und Mikroporen aufweisendes Siliciumdioxid umfassen. Die Mesoporen aufweisenden Katalysatoren auf Siliciumdioxid-Basis sind Gegenstand der EP-A-0 831 059, deren Kontext bezüglich der darin beschriebenen Katalysatoren sowie ihrer Herstellung vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Die Katalysatoren auf der Basis eines Mikro- und Mesoporen aufweisenden Siliciumdioxids sind Gegenstand der zur vorliegenden Anmeldung parallel eingereichten Anmeldung DE-A 198 47 630.2, deren Inhalt vollumfänglich in den

Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. In dieser Parallelanmeldung wird bezüglich der Ausgangsverbindungen und Herstellungsmethoden auf die EP-A 0 831 059 Bezug genommen, wobei jedoch bei der Herstellung von Siliciumdioxid, das Meso- und Mikroporen aufweist, die
5 Herstellung, d.h. die Umsetzung der Edukte, bei einem pH-Wert < 7 durchgeführt wird. Das so erhaltene Siliciumdioxid weist dabei in einer Ausführungsform mindestens eine der folgenden Eigenschaften (i) bis (iii) auf:

- (i) eine Summe der spezifischen Oberflächen der Mikro- und Mesoporen
10 von mindestens $300 \text{ m}^2/\text{g}$;
- (ii) eine Summe der Porenvolumina der Mikro- und Mesoporen von mindestens $0,2 \text{ ml/g}$;
- (iii) ein Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens 3 nm .

15

Dabei beträgt die Obergrenze der Porenvolumina der Mikro- und Mesoporen $1,5 \text{ ml/g}$. Die Obergrenze der Summe der spezifischen Oberflächen der oben genannten Poren beträgt $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Maximum der Porendurchmesser-
verteilung der Mesoporen kann bis zu 50 nm betragen.

20

Mit dem dort beschriebenen Verfahren ist es ferner möglich, Siliziumdioxide mit Meso- und Mikroporen herzustellen, deren Oberfläche mindestens 200 g/cm^2 oder selbst mindestens 100 g/cm^2 beträgt, wobei die Obergrenze vorzugsweise bei unter 500 g/cm^2 liegt.

25

Unter „Mesoporen“ versteht man dabei Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm , unter „Mikroporen“ solche mit Porendurchmessern kleiner 2 nm . Die Porendurchmesser und spezifischen Oberflächen der Mesoporen werden dabei gemessen durch Stickstoffadsorption bei 77 K . Die Porenoberfläche kann
30 dabei unter Verwendung des BJH-Modells (DIN 66134) errechnet werden. Das Porenvolumen wird bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,98$ bestimmt.

Sofern die Umsetzung gemäß Stufe (II) als Festbettverfahren durchgeführt wird, wird vorzugsweise ein mechanisch besonders stabiler Katalysator eingesetzt. Dafür kommen insbesondere Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der
5 DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die ebenfalls hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird, in Frage. Die darin beschriebenen Katalysatoren sind prinzipiell dadurch gekennzeichnet, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, wobei auch
10 diesbezüglich im Prinzip alle Methoden zu einer entsprechenden verfestigenden Formung verwendet werden können, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind, wie z.B. Extrusion.

Ganz allgemein können bei der Durchführung der Umsetzung als Festbettreaktion
15 Formkörper mit ausreichender Stabilität, die die oben genannten Aktivkomponenten enthalten, eingesetzt werden. Die Katalysatorformkörper können entweder aus dem edelmetallhaltigen Katalysatorpulver direkt hergestellt werden, oder die vorgenannten Edelmetalle werden nach dem Verformungsschritt auf den Formkörper, der die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthält,
20 aufgebracht. Die edelmetallhaltigen Katalysatorpulver bzw. die edelmetallfreien, die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthaltenden Pulver können entweder auf Formkörper aufgebracht, in diese eingebracht oder zu solchen verformt werden.

25 Die Verformung des edelmetallhaltigen Katalysatorpulvers bzw. des edelmetallfreien, die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthaltenden Pulvers kann durch Verstrangen, Extrudieren, Tablettieren oder ähnliches erfolgen. Vor der Verstrangung oder Extrusion werden die zu verformenden Pulver mit Hilfe vorzugsweise einer Anteigungsflüssigkeit und ferner wahlweise unter Verwendung
30 eines oder mehrerer Zusatzstoffe durch einen Verdichtungsschritt, wie z.B. Kneten oder Kollern, zu verformbaren Massen verarbeitet. Zur Tablettierung

können dem zu verformenden Pulver ebenfalls wahlweise ein oder mehrere Zusätze, die unter anderem Schmiereigenschaften aufweisen, zugesetzt werden.

Zur Steigerung der Festigkeit des Formkörpers können bei der Verformung
5 anorganische oder organische Stoffe dem zu verformenden Pulver zugesetzt werden. Diese Stoffe können ebenfalls die Abriebfestigkeit erhöhen, wenn das Pulver auf bereits bestehende Formkörper durch einen geeigneten Verfahrensschritt, wie Aufsprühen, High-Coating oder ähnlichem, aufgebracht wird.

10 Ferner kann das zu verformende oder auch aufzubringende Pulver auch in Formkörper eingebracht werden. Dazu kann man organische oder anorganische Stoffe in Gegenwart des Pulvers so polymerisieren, daß das entstehenden Polymerisat das Pulver fest, für die Reaktanden aber zugänglich einschließt.

15 Führt man die Verformung, Auf- oder Einbringung des Pulvers mit edelmetallfreiem, die vorgenannten aktivitätssteigernden Elemente enthaltendem Pulver durch, so erfolgt die Aufbringung der Edelmetallkomponenten nach der Verformung, Auf- oder Einbringung des Pulvers. Verfahren zu Aufbringung der Edelmetallkomponente können Imprägnieren, Tränken, Ionenaustausch,
20 Bedampfen oder ähnliches sein. Die so aufgebrauchten Edelmetallkomponenten können dann wahlweise, soweit sie nicht in aktiver Form vorliegen, durch eine nachträgliche Behandlung des edelmetallhaltigen Formkörpers, wie z.B. Kalzinieren, Reduzieren, Oxidieren oder ähnliches in eine aktive Form gebracht werden. Eine nachträgliche Behandlung kann auch bei Formkörpern notwendig
25 sein, wenn edelmetallhaltige Pulver zur Formkörpern verformt werden.

Darüber hinaus können die durch verfestigende Formgebungsprozesse hergestellten Katalysatoren gemäß der DE-A 196 23 609.6 bzw. der DE 197 23 751.7 eingesetzt werden. Auch diesbezüglich werden die oben zitierten, entsprechenden
30 Anmeldungen durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Die Umsetzung gemäß Stufe (II) innerhalb des erfindungsgemäßen Katalysators kann in gasförmiger, überkritischer oder flüssiger Phase erfolgen.

- 5 Das Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 300 °C, vorzugsweise ungefähr 40 bis ungefähr 180 °C, weiter bevorzugt ungefähr 50 bis ungefähr 150 °C und besonders bevorzugt ungefähr 60 bis ungefähr 100 °C durchgeführt. Dabei werden bei der Umsetzung in Flüssigphase in der Regel Temperaturen unterhalb 100 °C verwendet. Die erfindungsgemäß verwendeten
10 Drücke bei der Umsetzung betragen ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 MPa.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Darüber hinaus kann das Inkontaktbringen des Katalysators mit der organischen Verbindung einerseits und das Inkontaktbringen dieser
15 Verbindung mit dem Kohlenmonoxid und Sauerstoff enthaltenden Medium andererseits zeitlich oder räumlich getrennt erfolgen.

- Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere bei langer Betriebszeit, wenn die Selektivität und/oder Aktivität des verwendeten Katalysators bei der Umsetzung nachgelassen hat, kann der Katalysator auch regeneriert
20 werden. Dabei ist es möglich, den Katalysator durch eine Behandlung mit einem für die Regeneration geeigneten Gasstrom, insbesondere mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, weiter bevorzugt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, wobei der Sauerstoff durch Zersetzung von Stickoxiden hergestellt
25 wurde, bei Temperaturen von 100 °C bis 600 °C zu regenerieren. Man kann diesen Katalysator dann wieder einsetzen. Dabei kann die Regeneration auch im eigentlichen Reaktor erfolgen. Die Zusammensetzung des für die Regenerierung eingesetzten Gasstroms wird man dabei so wählen, daß die Ursachen für die Deaktivierung behoben werden. Bei deaktivierender Verkokung wird man den
30 Katalysator mit einem Gasstrom beaufschlagen, der Sauerstoff oder

sauerstoffliefernde Substanzen enthält. Erfolgt die Deaktivierung durch Oxidation der Edelmetallkomponente, kann der Gasstrom reduzierende Substanzen, wie z.B. Wasserstoff, enthalten. Ferner kann es nötig sein, die Edelmetallkomponente bei der Regenerierung erneut zu dispergieren. Entsprechend wird man dann
5 Verbindungen einsetzen, die zu einer Dispergierung der vorgenannten Edelmetallkomponenten geeignet sind. Darüber hinaus kann im Rahmen der Regenerierung auch ein Waschvorgang mit Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen usw., durchgeführt werden. Weitere Details bzgl. einer derartigen Regenerierung lassen sich der DE-A 197 23 950 sowie der
10 DE-A 197 23 949 entnehmen. Darüber hinaus lassen sich auch die in der EP-A 0 790 075 sowie der EP-A 0 743 094 beschriebenen Regenerierungsprozesse einsetzen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur
15 Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das die folgenden Stufen (I) bis (IV) umfaßt:

- (I) Herstellen eines Mediums, das molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthält;
20
- (II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit dem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators;
- (III) Regenerierung des in Stufe (II) verwendeten, zumindest teilweise
25 deaktivierten Katalysators; und
- (IV) Durchführung der Umsetzung gemäß Stufe (II) unter Verwendung eines Katalysators, der den in Stufe (III) regenerierten Katalysator enthält.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße integrierte Verfahren die folgende
30 Stufe (V) aufweisen:

- (V) Abtrennung von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff oder Kohlenmonoxid oder von nicht umgesetzter organischer Verbindung oder von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff und Kohlenmonoxid und nicht verbrauchtem Edukt aus dem Medium und Rückführung des abgetrennten molekularen Sauerstoffs, des abgetrennten Kohlenmonoxids oder der nicht umgesetzten organischen Verbindung oder eines Gemisches aus molekularem Sauerstoff, Kohlenmonoxid und nicht umgesetzter organischer Verbindung in die Stufe (II).
- 5
- 10 Sofern im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisende organische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem linearen oder verzweigt-kettigen aliphatischen, einem linearen oder verzweigt-kettigen aromatischen und einem linearen oder verzweigt-kettigen cycloaliphatischen Olefin, mit jeweils bis zu 30 C-Atomen, d.h. sofern ein Olefin zur Umsetzung mit dem Hydroperoxid eingesetzt wird, kann dieses durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten organischen Verbindung unter Erhalt des Olefins und Wasserstoff erhalten werden.
- 15

Derartige Verfahren zur Umwandlung eines Alkans in das entsprechende Olefin sind an sich, insbesondere bezüglich der Propan-Dehydrierung bekannt. Sie sind in der Literatur unter der Bezeichnung STAR, CATOFIN[®] oder OLEFLEX[®]-Verfahren bekannt und z.B. in Chem. Systems Report 91-5, 1992, S. 50ff., detailliert beschrieben. Außerdem wird in zahlreichen Patenten, wie z.B. US-A 4,665,267 oder EP-A 0 328 507 sowie der US-A 4,886,928, darauf Bezug

20

25 genommen.

Charakteristisch für diese Verfahren ist dabei, daß in einer endothermen Reaktion das Alkan zum Olefin, also beispielsweise Propan zu Propen, und Wasserstoff gespalten wird. Als Katalysatoren kommen dabei Zink-, Aluminium-Spinelle mit Edelmetall-Dotierung, Chromoxid/Aluminiumoxid, sowie Platin-Trägerkatalysatoren verbreitet zum Einsatz.

30

Ferner kennt man aus der DE-A 39 23 026 promotierte Eisenoxid-Katalysatoren zur Durchführung von Alkan-Dehydrierungen.

5 Ferner kann das als Ausgangsprodukt vorzugsweise verwendete Olefin, insbesondere Propylen, ausgehend vom entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff durch Steam-Cracking oder katalytisches Cracken erhalten werden. Diese Crackverfahren können auch so gefahren werden, daß sie nicht nur Propen, sondern neben Propen auch CO liefern. Derartige Verfahren werden in K.
10 Weissermel, H.J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, 2. Aufl. (1993), VCH Verlag Weinheim, S. 17ff., beschrieben, die hiermit vollumfänglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Weitere Details bezüglich derartiger Verfahren sind u.a. den US-A 5,599,955 und US-A 5,599,956 und des darin zitierten Standes der Technik zu entnehmen, wobei
15 diese beiden Druckschriften einschließlich des darin zitierten Standes der Technik bezüglich dieses Aspekts der vorliegenden Erfindung vollumfänglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen werden.

Insbesondere bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als
20 integriertes Verfahren, d.h. als Verfahren, bei dem die Volumenströme allesamt geschlossen sind, ist es vorteilhaft, wenn man das in die Epoxidierungsstufe einzusetzende Olefin, insbesondere das Propylen, durch Dehydrierung der entsprechenden gesättigten organischen Verbindung erhält, da zum einen die Epoxidierungsstufe auch das neben dem Olefin noch vorhandene, nicht umgesetzte
25 Alkan aus der Dehydrierungsstufe toleriert und somit eine teure Alkan/Olefin-, insbesondere Propan/Propen-Trennung erspart.

Ferner kann der aus der Alkan-Dehydrierung stammende Wasserstoff direkt bei der Wasserstoffperoxid-Bildung, z.B. nach dem Anthrachinon-Verfahren oder
30 einem Verfahren ausgehend von den Elementen, verwendet werden. Selbstverständlich kann auch das CO aus den Crackverfahren eingesetzt werden.

Ferner kann der endotherme Schritt der Alkan-Dehydrierung mit der exothermen Umsetzung gemäß Stufe (II) in einem Wärme- und Energieverbund gekoppelt werden.

5

Wie oben bereits angedeutet, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Durchführung als integriertes Verfahren, d.h. als mehrstufiges Verfahren, bei dem die Ströme der verschiedenen, während des Verfahrens verwendeten Komponenten zum Teil oder vollständig geschlossen sind. Weiter
10 bevorzugt wird das obige integrierte Verfahren mit einer entsprechenden Wärme- und Energiekopplung, in der die bei den exothermen Verfahrensstufen (II) und (III) freiwerdenden Energiemengen direkt zum Betreiben der endothermen Stufe (I) verwendet werden, betrieben.

15 Im folgenden soll die vorliegende Erfindung noch anhand von einigen Ausführungsbeispielen erläutert werden.

BEISPIELE

20

Beispiel 1: Herstellung des Katalysators

In einem 4 l-Glaskolben mit Rührer wurden 504 g Tetraethoxysilan, 70,4 g Tetraisopropylorthotitanat, 720 g Ethanol und 146 g Isopropanol gemischt. Zu
25 dieser Mischung gab man eine Lösung aus 120 g Dodecylamin und 17,6 g Salzsäure (10 Gew.-%) in 1560 g deionisiertem Wasser. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser neutralgewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Entfernung der organischen Komponenten wurde danach das getrocknete Produkt 5 h bei 500 °C unter Luft
30 kalziniert. Der Gehalt an Titan betrug 6,7 Gew.-%.

Der entstandene Feststoff wurde mit Gold belegt, indem man 0,426 g Tetrachlorgoldsäure (Fa. Chempur) in 1600 g Wasser löste, mit 0,1 mol/l Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 einstellte und das frisch kalzinierte titanhaltige Pulver zusetzte. Diese Suspension wurde 1 h bei 70 °C gerührt, dann abgekühlt, abdekantiert, abgefiltert und der Filterkuchen mehrmals mit Wasser nachgewaschen.

Der entstandene Festkörper wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und bei 400 °C innerhalb von 12 h unter Luft kalziniert.

Das rosaviolettfarbene Pulver enthielt 0,87 Gew.-% Gold, 25 ppm Chlor, 6,2 Gew.-% Titan.

15

Beispiel 2: Oxidation mit CO und O₂ bei Anwesenheit von Wasserdampf

Mit dem Katalysator aus Beispiel 1 (2 g Splittfraktion 0,1 mm) wurde ein Gasphasen-Rohrreaktor (Innendurchmesser 6 mm, Länge 200 mm) gefüllt und bei einer Temperatur von 60 °C mit einem Gemisch aus 10 Nml/min Propen, 20 Nml/min O₂, 5 Nml/min CO und 10 Nml/min Ar beaufschlagt. Der Gasstrom wurde vor dem Eintritt in den Reaktor bei Raumtemperatur mit Wasser gesättigt. Nach einer Reaktionsdauer von 3 h wurden in einer Gasprobe im Austrag gefunden: 200 ppm PO, 10 ppm Acrolein, 6 ppm Aceton und < 5 ppm Propionaldehyd.

25

Beispiel 3: Einsatz von CO aus Synthesegas

Mit dem Katalysator aus Beispiel 1 (2 g Splittfraktion 0,1 mm) wurde ein
5 Gasphasen-Rohrreaktor (Innendurchmesser 6 mm, Länge 200 mm) gefüllt und bei
einer Temperatur von 60 °C mit einem Gemisch aus 10 Nml/min Propen, 20
Nml/min O₂, 5 Nml/min CO und 10 Nml/min Ar beaufschlagt. Nach einer
Reaktionsdauer von 3 h wurden in einer Gasprobe im Austrag gefunden: 153 ppm
PO, 5 ppm Acrolein, 7 ppm Aceton und < 5 ppm Propionaldehyd.

10

Vergleichsbeispiel

Es wurden der gleiche Katalysator und die gleichen Einstellungen wie aus dem
15 Beispiel 3 verwendet, jedoch nur Sauerstoff und kein Synthesegas zudosiert.

Nach einer Laufzeit von 3 h wurde eine Probe aus dem Reaktionsgas entnommen
und analysiert. Es wurde kein Propylenoxid, Acrolein oder Aceton oberhalb der
Nachweisgrenze (5 ppm) gefunden. Erst bei erhöhter Temperatur von 90 bis 150
20 °C traten vermehrt die Oxidationsprodukte Acrolein und Aceton auf.
Propylenoxid wurde nicht gebildet.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das folgende Stufe (II) umfaßt:
 - 10 (II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Medium außerdem Kohlenmonoxid (CO) enthält.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das eingesetzte Kohlenmonoxid aus einem Synthesegas-Prozeß stammt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Medium außer Kohlenmonoxid und Sauerstoff ferner Wasserstoff oder Wasser oder Wasserstoff
20 und Wasser enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der heterogene Katalysator ein Mesoporen oder Meso- und Mikroporen aufweisendes
25 Siliciumdioxid umfaßt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der heterogene Katalysator mindestens ein Element der Gruppen VIIa oder Ib des Periodensystems der Elemente oder mindestens ein Element aus jeder der
30 Gruppen VIIa und Ib des Periodensystems der Elemente umfaßt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Umsetzung gemäß Stufe (II) in gasförmiger, überkritischer oder flüssiger Phase erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Umsetzung gemäß Stufe (II) kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das während der Umsetzung ablaufende Inkontaktbringen des heterogenen Katalysators mit
10 der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon einerseits und das Inkontaktbringen der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit dem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium andererseits zeitlich oder räumlich getrennt erfolgen.
- 15 9. Integriertes Verfahren zur Oxidation einer mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden organischen Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon, das die folgenden Stufen (I) bis (IV) umfaßt:
 - 20 (I) Herstellen eines Mediums, das molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthält;
 - (II) Umsetzung der organischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon mit dem molekularen Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Medium in Gegenwart eines heterogenen
25 Katalysators;
 - (III) Regenerierung des in Stufe (II) verwendeten, zumindest teilweise deaktivierten Katalysators; und
 - (IV) Durchführung der Umsetzung gemäß Stufe (II) unter Verwendung eines Katalysators, der den in Stufe (III) regenerierten Katalysator
30 enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, das ferner folgende Stufe (V) umfaßt:

- (V) Abtrennung von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff oder Kohlenmonoxid oder von nicht umgesetzter organischer Verbindung oder von nicht verbrauchtem molekularem Sauerstoff und Kohlenmonoxid und nicht verbrauchtem Edukt aus dem Medium und Rückführung des abgetrennten molekularen Sauerstoffs, des abgetrennten Kohlenmonoxid oder der nicht umgesetzten organischen Verbindung oder eines Gemisches aus molekularem Sauerstoff, Kohlenmonoxid und nicht umgesetzter organischer Verbindung in die Stufe (II).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 99/07738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D301/08 C07D301/10		
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 C07D		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 484 136 A (BOC GROUP INC.) 6 May 1992 (1992-05-06) page 7, line 4 - line 15; claims; examples 4,6 ---	1,5-7
X	US 5 625 084 A (PITCHAI ET. AL.) 29 April 1997 (1997-04-29) cited in the application column 8, line 32 - line 62; claims ---	1,6,7
Y	US 5 599 955 A (VORA ET. AL.) 4 February 1997 (1997-02-04) column 3, line 34 - line 61; claims; examples ---	1-10
Y	GB 970 878 A (UNION CARBIDE) 23 September 1964 (1964-09-23) claims; examples ---	1-10
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 January 2000</div>	Date of mailing of the international search report	
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 <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Helps, I</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/EP 99/07738

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 960 332 A (BAYER) 10 June 1964 (1964-06-10) claims; examples ---	1-10
A	EP 0 850 936 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 1 July 1998 (1998-07-01) cited in the application claims; examples ---	1-10
A	EP 0 709 360 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 1 May 1996 (1996-05-01) cited in the application claims; examples ---	1-10
E	EP 0 916 403 A (DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 19 May 1999 (1999-05-19) page 7, line 2 - line 4; claims; examples -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07738

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Due to the broad scopes of the definition "organic compound having C-C double bond", the search was limited on account of the examples (see Guidelines, B-III, 3.7)

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

ADDITIONAL MATTER

PCT/ISA/210

Continuation of Box I.2

Claims: 1-10 (in part)

Due to the broad scopes of the definition "organic compound having C-C double bond", the search was limited on account of the examples (see Guidelines, B-III, 3.7).

The applicant's attention is drawn to the fact that patent claims, or parts of patent claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective whether or not the patent claims are amended following receipt of the International Search Report (PCT Art. 19) or whether or not the applicant files new patent claims during any PCT Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Patent Application No

PCT/EP 99/07738

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 484136	A	06-05-1992	US 5126463 A	30-06-1992
			US 5262547 A	16-11-1993
			AT 132479 T	15-01-1996
			AU 652186 B	18-08-1994
			AU 8607591 A	07-05-1992
			CA 2054147 A	01-05-1992
			CN 1062134 A, B	24-06-1992
			CS 9103306 A	13-05-1992
			DE 69116094 D	15-02-1996
			DE 69116094 T	15-05-1996
			ES 2081443 T	01-03-1996
			HU 212483 B	29-07-1996
			IE 74879 B	13-08-1997
			JP 4368351 A	21-12-1992
			PL 167352 B	31-08-1995
			RU 2029762 C	27-02-1995
			TR 25562 A	01-07-1993

US 5625084	A	29-04-1997	AU 1545897 A	22-08-1997
			BR 9707465 A	20-07-1999
			CA 2244859 A	07-08-1997
			CN 1210524 A	10-03-1999
			WO 9728142 A	07-08-1997
			EP 0880513 A	02-12-1998
			JP 11510817 T	21-09-1999
			US 5686380 A	11-11-1997

US 5599955	A	04-02-1997	NONE	

GB 970878	A		NONE	

GB 960332	A		NONE	

EP 850936	A	01-07-1998	JP 10237055 A	08-09-1998
			US 5929258 A	27-07-1999

EP 709360	A	01-05-1996	JP 2615432 B	28-05-1997
			JP 8127550 A	21-05-1996
			DE 69506996 D	11-02-1999
			DE 69506996 T	05-08-1999
			US 5623090 A	22-04-1997

EP 916403	A	19-05-1999	JP 11128743 A	18-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07738

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07D301/08 C07D301/10

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 484 136 A (BOC GROUP INC.) 6. Mai 1992 (1992-05-06) Seite 7, Zeile 4 - Zeile 15; Ansprüche; Beispiele 4,6	1,5-7
X	US 5 625 084 A (PITCHAI ET. AL.) 29. April 1997 (1997-04-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 8, Zeile 32 - Zeile 62; Ansprüche	1,6,7
Y	US 5 599 955 A (VORA ET. AL.) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 61; Ansprüche; Beispiele	1-10
Y	GB 970 878 A (UNION CARBIDE) 23. September 1964 (1964-09-23) Ansprüche; Beispiele	1-10
	-/--	

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18.02.00

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

Helps, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07738

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 960 332 A (BAYER) 10. Juni 1964 (1964-06-10) Ansprüche; Beispiele ---	1-10
A	EP 0 850 936 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 1. Juli 1998 (1998-07-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-10
A	EP 0 709 360 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 1. Mai 1996 (1996-05-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-10
E	EP 0 916 403 A (DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 19. Mai 1999 (1999-05-19) Seite 7, Zeile 2 - Zeile 4; Ansprüche; Beispiele -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07738

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. **1-10 (part)**
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
Wegens der breiten Rahmen der Definition "C-C Doppelbindung ausfeisenden organischen Verbindung" wurde die Recherche auf Grund der Beispielen beschränkt (siehe Richtlinien, B-III, 3.7).

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/07738

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-10 (part)

Wegens der breiten Rahmen der Definition "C-C Doppelbindung ausfeisenden organischen Verbindung" wurde die Recherche auf Grund der Beispielen beschränkt (siehe Richtlinien, B-III, 3.7).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .jonales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07738

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 484136 A	06-05-1992	US 5126463 A	30-06-1992
		US 5262547 A	16-11-1993
		AT 132479 T	15-01-1996
		AU 652186 B	18-08-1994
		AU 8607591 A	07-05-1992
		CA 2054147 A	01-05-1992
		CN 1062134 A, B	24-06-1992
		CS 9103306 A	13-05-1992
		DE 69116094 D	15-02-1996
		DE 69116094 T	15-05-1996
		ES 2081443 T	01-03-1996
		HU 212483 B	29-07-1996
		IE 74879 B	13-08-1997
		JP 4368351 A	21-12-1992
		PL 167352 B	31-08-1995
		RU 2029762 C	27-02-1995
		TR 25562 A	01-07-1993
US 5625084 A	29-04-1997	AU 1545897 A	22-08-1997
		BR 9707465 A	20-07-1999
		CA 2244859 A	07-08-1997
		CN 1210524 A	10-03-1999
		WO 9728142 A	07-08-1997
		EP 0880513 A	02-12-1998
		JP 11510817 T	21-09-1999
		US 5686380 A	11-11-1997
		US 5599955 A	04-02-1997
GB 970878 A		KEINE	
GB 960332 A		KEINE	
EP 850936 A	01-07-1998	JP 10237055 A	08-09-1998
		US 5929258 A	27-07-1999
EP 709360 A	01-05-1996	JP 2615432 B	28-05-1997
		JP 8127550 A	21-05-1996
		DE 69506996 D	11-02-1999
		DE 69506996 T	05-08-1999
		US 5623090 A	22-04-1997
EP 916403 A	19-05-1999	JP 11128743 A	18-05-1999