

(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  
4. Juli 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/051543 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 23/62**, 23/63, 23/89, 23/54, 21/06, C07C 5/333
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/13158
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Dezember 2000 (22.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder: **HEINEKE, Daniel**; Am Alsterbach 7, 67487 Maikammer (DE). **HARTH, Klaus**; Starenweg 6, 67317 Altleiningen (DE). **STABEL, Uwe**; Pappelstrasse 31, 67166 Otterstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, FI, 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, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, 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
- 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 02/051543 A1**

(54) Title: MULTIPLE COMPONENT CATALYSTS

(54) Bezeichnung: MULTIKOMPONENTEN-KATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to multiple component catalysts which contain a) platinum and tin and b) gallium, indium, cobalt and/or germanium, c) optionally, scandium, yttrium and/or lanthanum and d) optionally, alkaline and/or alkaline earth metals on a zircon oxide support which optionally contains SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or TiO<sub>2</sub>.

(57) Zusammenfassung: Multikomponenten-Katalysatoren, die a) Platin und Zinn und b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium, c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder TiO<sub>2</sub> enthält, enthalten.

## Multikomponenten-Katalysatoren

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Multikomponenten-Katalysatoren, die a) Platin und Zinn, b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium, c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle auf  
10 einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{TiO}_2$  enthält, enthalten.

Aus der US-A-5,220,091 sind Katalysatoren bestehend aus Pt/Sn als Aktivkomponente auf einem Zn-Spinell-Träger zur Dehydrierung  
15 von kleinen Kohlenwasserstoffmolekülen wie Isobutan mit Wasserdampf als Verdünnungsmittel bekannt. Hinsichtlich ihrer Performance sind diese Katalysatoren verbesserungsbedürftig, denn es werden trotz hoher Verdünnung des Feed mit Wasserdampf (Verhältnis 4:1) bei hohen Reaktionstemperaturen von  $600^\circ\text{C}$  nur relativ  
20 geringe Umsätze und Selektivitäten erzielt. Ebenfalls verbesserungswürdig ist die Standzeit der Katalysatoren, denn es muß nach einer Betriebszeit von nur 7 h regeneriert werden.

Aus der US-A-4,788,371 sind Pt/Sn/Cs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zur  
25 Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf (z.B. Wasserdampf/Propan 10:1) bekannt. Trotz des hohen Verdünnungsgrades werden nur geringe Umsätze von 21% erreicht.

Aus der WO-A-94/29021 sind Katalysatoren auf der Basis von  
30 Mischoxiden von Magnesium und Aluminium mit einem Edelmetall der Gruppe VIII, einem Metall der Gruppe IVa und gegebenenfalls einem Alkalimetall der Gruppe Ia des Periodensystems der Elemente zur Dehydrierung z.B. eines Gasgemisches aus  $\text{H}_2\text{O}$ /Propan/ $\text{H}_2$ / $\text{N}_2$  im Verhältnis 8:7:1:5 bekannt. Nachteilig für eine technische  
35 Anwendung dieser Katalysatoren ist ihre geringe Härte, die einen technischen Einsatz schwierig macht. Weiterhin sind diese Katalysatoren in ihrer Performance, insbesondere bei niedrigen Reaktionstemperaturen verbesserungsbedürftig. Ein weiterer Nachteil ist die aufwendige Fahrweise, die zur Erhaltung der Performance  
40 den Zusatz von Wasserstoff zum Feed und die Zumischung von Stickstoff zur weiteren Verdünnung erfordert.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

45

## 2

Demgemäß wurden neue und verbesserte Multikomponenten-Katalysatoren gefunden, die

- 5 a) Platin und Zinn,
- b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium,
- c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und
- 10 d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle

auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{TiO}_2$  enthält, enthalten.

- 15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Precursoren der Oxide des Zirkons, die sich durch Calcinieren in die Oxide umwandeln lassen, eingesetzt werden. Diese können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel nach dem Sol-Gel-Verfahren, Fällung der Salze, Entwässern der entsprechenden Säuren, Trok-
- 20 kenmischen, Aufschlänmen oder Sprühtrocknen hergestellt werden. Zum Beispiel kann zur Herstellung eines  $\text{ZrO}_2$ -Trägers zunächst ein wasserreiches Zirkonoxid der allgemeinen Formel  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung eines geeigneten Zirkon-haltigen Precursors hergestellt werden. Geeignete Precursoren des Zirkons sind zum Bei-
- 25 spiel  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ , oder  $\text{ZrCl}_4$ . Die Fällung selbst erfolgt durch Zugabe einer Base wie zum Beispiel  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_3$  und ist beispielsweise in der EP-A-849 224 beschrieben.

- Zur gezielten Herstellung von  $\text{ZrO}_2$  mit speziellen Porenradien-
- 30 verteilungen können dem  $\text{ZrO}_2$  verschiedene Polymere zugegeben werden, die durch Calcinierung teilweise oder vollständig entfernt werden, wobei Poren in definierten Porenradienbereichen entstehen. Die Mischung der beiden Komponenten kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprüh-
- 35 trocknen in einem Sprühturm erfolgen.

- Besonders bewährt zur Herstellung von  $\text{ZrO}_2$  mit bimodaler Porenradienverteilung hat sich die Verwendung von Polyvinylpyrrolidon (PVP). Wird dieses in einem Herstellschritt zum  $\text{ZrO}_2$ -Precursor
- 40 gegeben, so entstehen nach dem Calcinieren Makroporen im Bereich von 200 bis 5000 nm. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von PVP ist die leichtere Verformbarkeit des Trägers. So können aus frisch gefälltem wasserhaltigem  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , das vorher bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet wurde, unter Zusatz von Polyvinylpyrrolidon und Amei-
- 45 sensäure mühelos Stränge mit guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

## 3

- Außer reinem  $ZrO_2$  können auch Mischoxide des Zirkons als Träger eingesetzt werden. Diese Mischoxide können als weitere Komponenten Oxide des Titans, Siliciums oder Aluminiums aufweisen. Besonders bewährt hat sich die Verwendung von  $ZrO_2 \cdot xSiO_2$ -Misch-
- 5 oxiden mit Anteilen von 0,5 bis 10 Gew.-%  $SiO_2$  bezogen auf  $ZrO_2$  und die Verwendung von  $ZrO_2 \cdot xAl_2O_3 \cdot xSiO_2$ -Mischoxiden mit Anteilen von 0,5 bis 10 Gew.-%  $SiO_2$  und Anteilen von 0,5 bis 60 Gew.-%  $Al_2O_3$ .
- 10 Die Mischoxide können z.B. durch gemeinsames Fällern, Trockenmischen der Precursoren oder gemeinsames Versprühen hergestellt werden. Besonders bewährt hat sich bei der Herstellung von  $ZrO_2 \cdot xSiO_2$ -Mischoxiden das gemeinsame Versprühen einer Zirkon-
- 15  $SiO_2$ -haltigen Sol wie Ludox™. Nach Trocknen dieser Mischung kann das  $Al_2O_3$  z.B. in Form eines Precursors wie  $AlOOH$  (Böhmit) zugegeben werden. Nach gemeinsamem Verkneten kann daraus nach Calciniern ein Mischoxid-Träger erhalten werden.
- 20 Die Träger der erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen nach der Calciniern im allgemeinen hohe BET-Oberflächen auf. Die BET-Oberflächen liegen im allgemeinen zwischen 40 und 250  $m^2/g$ , bevorzugt zwischen 50 und 200  $m^2/g$ , besonders bevorzugt zwischen 70 und 150  $m^2/g$ . Das Porenvolumen der erfindungsgemäßen Kataly-
- 25 satoren beträgt üblicherweise 0,2 bis 0,8  $ml/g$ , bevorzugt 0,25 bis 0,5  $ml/g$ . Der durch Hg-Porosimetrie bestimmbare mittlere Porendurchmesser der erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt zwischen 3 und 20 nm, bevorzugt zwischen 4 und 15 nm.
- 30 Die Calciniern der Träger kann zweckmäßigerweise nach dem Aufbringen der Aktivkomponenten erfolgen und wird bei Temperaturen von 400 bis 700°C, bevorzugt von 500 bis 650°C, besonders bevorzugt bei 560 bis 620°C durchgeführt. Die Calciniertemperatur sollte dabei üblicherweise mindestens so hoch sein wie die Reak-
- 35 tionstemperatur der Dehydrierung für die die erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt werden.

- Die Dotierung der Träger mit einer basischen Verbindung kann entweder während der Herstellung, zum Beispiel durch gemeinsame
- 40 Fällung oder nachträglich zum Beispiel durch Tränken des Mischoxides mit einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung oder einer Verbindung der 3. Nebengruppe oder einer Seltenerdmetall-Verbindung erfolgen. Besonders geeignet zur Dotierung sind Kalium, Cäsium und Lanthan.

## 4

- Die Aufbringung der dehydrieraktiven Komponenten Platin sowie erfindungsgemäß mindestens eines Elementes aus der Reihe Gallium, Indium, Germanium und/oder Cobalt, erfolgt in der Regel durch Tränkung mit geeigneten Metallsalzprecursoren. Statt durch
- 5 Tränkung können die dehydrieraktiven Komponenten aber auch durch andere Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen der Metallsalzprecursoren erfolgen. Geeignete Metallsalzprecursoren sind z.B. die Nitrate, Acetate und Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle.
- 10 Bevorzugt werden Platin als  $H_2PtCl_6$  oder  $Pt(NO_3)_2$  eingesetzt. Geeignete Metallsalzprecursoren der bimetallischen Komponenten Gallium, Indium, Germanium und Cobalt sind z.B. die Nitrate, Acetate und Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle.
- 15 Bevorzugt wird Gallium als  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , Indium als  $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , Germanium als  $GeCl_4$  und Co als  $Co(CH_3COO)_2$  eingesetzt. Die Aufbringung der bimetallischen Komponente kann gemeinsam mit der Platin-Komponente in der selben Lösung, vor der Aufbringung der
- 20 Platin-Komponente oder nach der Aufbringung der Platin-Komponente erfolgen. Vorteilhaft ist die gemeinsame Aufbringung in einem Lösungsmittel, in dem sich sowohl die Platin-Komponente als auch die bimetallische Komponente lösen. Als Lösungsmittel für die Metallsalzprecursoren eignen sich Wasser genauso wie
- 25 organische Lösungsmittel. Besonders geeignet sind niedere Alkohole wie Methanol und Ethanol.
- Geeignete Precursoren sind auch die entsprechenden Metallsole, die nach einem der bekannten Verfahren, zum Beispiel durch
- 30 Reduktion eines Metallsalzes in Gegenwart eines Stabilisators wie PVP mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden können. Die Herstelltechnik wird in der DE-A-195 00 366 ausführlich behandelt.
- 35 Der Katalysator kann im Reaktor fest angeordnet oder z.B. in Form eines Wirbelbettes verwendet werden und eine entsprechende Gestalt haben. Geeignet sind z.B. Formen wie Splitt, Tabletten, Monolithe, Kugeln, oder Extrudate (Stränge, Wagenräder, Sterne, Ringe).
- 40 Der Gehalt an Alkali-, Erdalkalimetall oder an einem Metall der dritten Nebengruppe oder einem seltenen Erdmetall oder Zink liegt im allgemeinen zwischen 0 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen
- 45 und 10 Gew.-%. Als Alkali- und Erdalkalimetallprecursor verwendet man in der Regel Verbindungen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum

## 5

Beispiel Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate oder gemischte Hydroxycarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Wird der Träger zusätzlich oder ausschließlich mit einem Metall  
5 der dritten Nebengruppe dotiert, so sollte man auch in diesem Fall von Verbindungen ausgehen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Wird Lanthan verwendet, so sind beispielsweise Lanthan-Oxid-Carbonat,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_3(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  oder Lanthanverbindungen die organische Anionen  
10 enthalten, wie La-Acetat, La-Formiat, oder La-Oxalat geeignet.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren an Platin beträgt in der Regel 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%,  
15 besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren an einem oder mehreren der Elemente aus der Reihe Gallium, Indium, Germanium und Cobalt beträgt in der Regel 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%.

20

Die Propan-Dehydrierung wird in der Regel bei Reaktionstemperaturen von 300 bis 800°C, bevorzugt 450 bis 700°C und einem Druck von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 0,1 bis 40 bar mit einer GHSV (Gas Hourly Space Velocity) von 100 bis 10.000  $\text{h}^{-1}$ , bevorzugt  
25 500 bis 2.000  $\text{h}^{-1}$  durchgeführt. Neben dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff können im Feed Verdünnungsmittel wie beispielsweise  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Edelgase oder Dampf zugegen sein.

Ein spezielles Merkmal der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist,  
30 daß sie in Gegenwart von Wasserdampf aktiv sind und die damit verbundenen Vorteile wie Aufhebung der Gleichgewichtslimitierung, Verringerung der Verkokung und Verlängerung der Standzeiten genutzt werden können.

35 Gegebenenfalls kann zum Kohlenwasserstoff-Feed Wasserstoff zugegeben werden, wobei das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffstrom von 0,1 bis 100 bevorzugt von 1 bis 20 betragen kann. Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist jedoch, daß sie auch ohne den Zusatz von Wasserstoff  
40 betrieben werden können.

Neben der kontinuierlichen Zugabe eines Gases, insbesondere von Dampf, welches die Verkokung während der Reaktion verhindert, gibt es die Möglichkeit, den Katalysator durch Überleiten von  
45 Wasserstoff oder Luft von Zeit zu Zeit zu regenerieren. Die Regenerierung selbst findet bei Temperaturen im Bereich 300 bis 900°C, bevorzugt 400 bis 800°C mit einem freien Oxidationsmit-

tel, vorzugsweise mit Luft oder in reduktiver Atmosphäre vorzugsweise mit Wasserstoff statt. Die Regenerierung kann bei Unterdruck, Normaldruck oder Überdruck betrieben werden. Bevorzugt sind Drücke im Bereich 0,5 bis 100 bar.

5

Für die Dehydrierung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich Kohlenwasserstoffe beispielsweise C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan,

- 10 n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan, n-Hexadecan, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, besonders bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan und iso-Butan, insbesondere
- 15 Propan und iso-Butan.

Propylen ist ein gefragtes Produkt, insbesondere zur Synthese von Polypropylen oder zur Synthese von funktionalisierten Monomeren und deren Polymerisationsprodukten. Eine Alternative zur

20 Herstellung von Propylen durch Steamcracking von leichtem Naphtha ist die Dehydrierung von Propan.

- Isobuten ist ein wichtiges Produkt, insbesondere zur Herstellung von MTBE (Methyl-tert.-butyl-ether). Es wird vor allem in den
- 25 USA als Kraftstoffadditiv zur Erhöhung der Oktanzahl verwendet. Isobuten läßt sich analog zu Propylen durch Dehydrierung von Isobutan herstellen.

Beispiele

30

Katalysatorherstellung

Beispiel 1

- 35 4835,82 g ZrO<sub>2</sub> • xH<sub>2</sub>O mit einem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt von 89,8 % wurden in 12 Liter Wasser aufgeschlämmt und mit einem ULTRA-TURRAX™ T 50 (Firma Ika) zerkleinert. Zu dieser Suspension wurde 330,84 g eines SiO<sub>2</sub>-Sol (Ludox™) mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 47,6 % gegeben. Die Sprühmaische wurde bei einem Feststoff/Wasser-Verhältnis von 1 : 3,7 in einem NIRO-Atomizer mit einer Kopf-Temperatur
- 40 von 350°C, einer Ausgangstemperatur von 105 bis 110°C, einem Sprühdruck von 5,2 bar bei 28000 U/min versprüht, so daß ein weißes Pulver entstand. Das Sprühpulver wurde 2 h bei 600°C calciniert. 1416,5 g des Sprühpulvers wurden mit 400 g Pural™ SCF
- 45 (Böhmit mit einem Glühverlust von 25 %) unter Zugabe von 25 g konz. HNO<sub>3</sub> (65 %ig) gemischt und 2,5 h verknetet. Der Knetansatz

wurde mittels einer Strangpresse zu 3 mm Vollsträngen bei 50 bar verarbeitet. Die Schnitthärte betrug 51 N/Strang (SA = 22 N).

88 g des zuvor zu 1,6 bis 2 mm gesplitteten Trägers wurden mit  
5 einer Lösung, die 1,2063 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 0,6748 g  
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 1,1157 g  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 524 ml Ethanol  
enthielt, getränkt. Die überstehende Lösung wurde i. Vak. ent-  
fernt und der Rückstand 15 h bei 100°C getrocknet und anschlie-  
ßend 3 h bei 560°C calciniert. Anschließend wurde mit einer  
10 Lösung von 0,6595 g  $\text{CsNO}_3$  und 1,1633 g  $\text{KNO}_3$  in 219 ml Wasser  
getränkt und der Katalysator 15 h bei 100°C getrocknet und  
anschließend 3 h bei 560°C calciniert.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 95  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durch  
15 Quecksilber-Porosimetrie-Messungen wurde ein Porenvolumen von  
0,37 ml/g ermittelt und eine Porenfläche von 91  $\text{m}^2/\text{g}$  und ein  
mittlerer Porenradius von 18,6 nm errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

20

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß  
bei der Tränkung des gesplitteten Trägers statt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   
25 • 4 $\text{H}_2\text{O}$  1,62 g  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurden.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 93  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durch  
Quecksilber-Porosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,36 ml/g  
ermittelt und eine Porenfläche von 95  $\text{m}^2/\text{g}$  und ein mittlerer  
30 Porenradius von 17,7 nm errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

#### Beispiel 3

35

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß  
bei der Tränkung des gesplitteten Trägers statt  
 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,797 g  $\text{GeCl}_4$  eingesetzt wurden.

40 Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 94  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durch  
Quecksilber-Porosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,36 ml/g  
ermittelt und eine Porenfläche von 94  $\text{m}^2/\text{g}$  und ein mittlerer  
Porenradius von 17,8 nm errechnet.

45 Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

## Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß bei der Tränkung des gesplitteten Trägers statt  
 5  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,919 g  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurden.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von  $94 \text{ m}^2/\text{g}$ . Durch Quecksilber-Porosimetrie wurde ein Porenvolumen von  $0,36 \text{ ml/g}$  ermittelt und eine Porenfläche von  $95 \text{ m}^2/\text{g}$  und ein mittlerer  
 10 Porenradius von  $18,3 \text{ nm}$  errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

## Vergleichsbeispiel

15

Es wurde ein Katalysator nach der Vorschrift in WO-A-94/29021, Beispiel 1 zum Vergleich präpariert (Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O).

## Katalysatortest

20

20 ml des Katalysators wurden in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 22 mm eingebaut. Der Katalysator wurde bei einer Temperatur von  $580^\circ\text{C}$  30 min mit Wasserstoff versetzt, danach einem Gemisch aus 80% Stickstoff und 20% Luft (Magerluft)  
 25 ausgesetzt, anschließend 15 min mit reinem Stickstoff versetzt, 30 min mit Wasserstoff reduziert und mit 20  $\text{Nl/h}$  Propan ( $99,5 \%$  ig) und  $\text{H}_2\text{O}$  im Molverhältnis Propan/Wasserdampf von 1 : 1 beaufschlagt. Der Druck betrug 1,5 bar, die GHSV betrug  $1000 \text{ h}^{-1}$ . Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch  
 30 erfaßt.

Die Ergebnisse mit den Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels sind in Tabelle 1 aufgeführt.

35 Tabelle 1: Performance der Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels in der Propan-Dehydrierung\*

40										Umsatz [%] nach		Selektivität [%] nach	
	Bei- spiel Nr.:	Pt [%]	Sn [%]	Met [%]	K [%]	Cs [%]	ZrO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	1h	17h	1h	17h
45	1	0,3	0,6	0,3 Co	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	44	36	80	90
	2	0,3	0,6	0,3 Ga	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	41	36	83	93

									Umsatz [%] nach		Selekti- vität [%] nach	
Bei- spiel Nr.:	Pt [%]	Sn [%]	Met [%]	K [%]	Cs [%]	ZrO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	1h	17h	1h	17h
3	0,3	0,6	0,3 Ge	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	41	34	82	84
4	0,3	0,6	0,3 In	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	41	37	83	88
Ver- gleich	0,3	0,6	---	---	0,5	---	---	---	33	29	92	95

\*) Versuchsbedingungen: 20 ml Katalysator, Splittgröße 1,6 bis 2 mm; 580°C; Propan/H<sub>2</sub>O 1 : 1 (mol/mol); 20 Nl/h Propan; GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>; 1,5 bar.

\*\*\*) Vergleichskatalysator Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O aus WO-A-94/29021 Beispiel 1.

## Patentansprüche

1. Multikomponenten-Katalysatoren die  
5
- a) Platin und Zinn,
  - b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium,
  - 10 c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und
  - d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle
- auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
15 und/oder  $\text{TiO}_2$  enthält, enthalten.
2. Multikomponenten-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Katalysatoren
- 20 a) 0,05 bis 2 Gew.-% Platin und 0,05 bis 5 Gew.-% Zinn,
  - b) 0,05 bis 5 Gew.-% Gallium, Indium, Cobalt und/oder Ger-  
manium,
  - 25 c) 0 bis 5 Gew.-% Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und
  - d) 0 bis 10 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalimetalle
- bezogen auf den Träger enthalten.
- 30
3. Multikomponenten-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1  
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese als c) 0 bis  
5 Gew.-% Lanthan und als d) 0,1 bis 5 Gew.-% Kalium und/oder  
Cäsium enthalten.
- 35
4. Verwendung der Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis  
3 zur Dehydrierung von  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Kohlenwasserstoffen.
5. Verfahren zur Dehydrierung von  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Kohlenwasserstof-  
40 fen gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf und eines  
Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 00/13158

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7	B01J23/62 C07C5/333	B01J23/63    B01J23/89    B01J23/54    B01J21/06
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    B01J    C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 960 710 A (HAYES JOHN C ET AL) 1 June 1976 (1976-06-01) column 4, line 23 - line 37 column 5, line 3 - line 56 column 11, line 62 - column 12, line 12 column 14, line 51 - line 63 column 17, line 40 - line 59 claims 1,2,6,9-13	1-5
Y	--- -/--	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>		
° 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		Date of mailing of the international search report
23 July 2001		31/07/2001
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  Gosselin, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/13158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 951 868 A (WILHELM FREDERICK C) 20 April 1976 (1976-04-20) column 3, line 54-59 column 4, line 31 - line 35 column 5, line 32 - line 45 column 6, line 9 - line 61 column 10, line 14 - line 20 column 10, line 53 - line 59 column 12, line 10 - line 48 column 15, line 52 - line 64 claims 1,2,6,9-12	1-5
Y	---	1-5
X	US 3 755 481 A (HAYES J C) 28 August 1973 (1973-08-28) column 1, line 15 -column 2, line 35 column 3, line 47 - line 57 column 4, line 5 - line 34 column 5, line 20 - line 66 column 7, line 47 - line 50 column 9, line 51 - line 57 claims	1-5
Y	---	1-5
X	US 3 915 845 A (ANTOS GEORGE J) 28 October 1975 (1975-10-28) column 2, line 66 -column 4, line 30 column 4, line 62 -column 5, line 43 column 6, line 15 - line 60 column 11, line 19 - line 38 column 13, line 55 - line 67 claims 1,2,6,10,11,15-17	1-5
Y	---	1-5
X	US 4 136 064 A (HAYES JOHN C ET AL) 23 January 1979 (1979-01-23) column 3, line 26 - line 29 column 4, line 7 - line 39 column 6, line 6 - line 64 column 11, line 33 - line 39 column 12, line 3 - line 10 column 13, line 4 - line 35 column 14, line 7 - line 61 claims	1-5
Y	---	1-5
X	US 4 212 770 A (HAYES JOHN C ET AL) 15 July 1980 (1980-07-15) column 1, line 20 - line 25 column 4, line 25 - line 43 column 5, line 11 - line 62 column 11, line 9 - line 53 column 13, line 18 - line 37 claims	1-5
Y	---	1-5
	---	1-5
	--- -/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/13158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 352 771 A (UOP INC) 23 December 1977 (1977-12-23) page 1, line 1 - line 36 page 4, line 20 - line 35 page 5, line 37 -page 7, line 1 claims	1-5
Y	---	1-5
X	US 3 892 657 A (WILHELM FREDERICK C) 1 July 1975 (1975-07-01) column 1, line 15 - line 21 column 3, line 56 - line 61 column 4, line 34 - line 38 column 5, line 35 - line 48 column 6, line 13 - line 66 column 10, line 23 - line 29 column 12, line 23 - line 62 column 17, line 12 - line 30 claims	1-5
Y	---	1-5
Y	DE 196 16 736 A (BASF AG) 6 November 1997 (1997-11-06) page 2, line 30 -page 3, column 37 claims	1-5
E	EP 1 074 299 A (BASF AG) 7 February 2001 (2001-02-07) the whole document -----	1-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 00/13158
---

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3960710	A	01-06-1976	AR 214282 A AT 787575 A AU 2868977 A AU 8581775 A BE 834974 A BR 7507332 A DD 122101 A DE 2545882 A DK 501375 A EG 12282 A ES 442289 A FI 753132 A FR 2290487 A GB 1518339 A IE 41819 B IL 48297 A IN 145719 A IT 1052173 B JP 960393 C JP 51070201 A JP 53040601 B LU 73741 A NL 7512996 A NO 753726 A OA 5151 A SE 7512452 A TR 19011 A US 4028223 A US 4009123 A US 4013738 A US 3992464 A US 4018669 A US 4046672 A US 4046828 A US 4048245 A ZA 7506490 A	31-05-1979 15-07-1978 15-03-1979 21-04-1977 16-02-1976 10-08-1976 12-09-1976 13-05-1976 09-05-1976 30-09-1978 16-03-1977 09-05-1976 04-06-1976 19-07-1978 26-03-1980 15-06-1978 05-01-1985 20-06-1981 28-06-1979 17-06-1976 28-10-1978 11-06-1976 11-05-1976 11-05-1976 31-01-1981 10-05-1976 01-03-1978 07-06-1977 22-02-1977 22-03-1977 16-11-1976 19-04-1977 06-09-1977 06-09-1977 13-09-1977 26-01-1977
US 3951868	A	20-04-1976	US 3892657 A	01-07-1975
US 3755481	A	28-08-1973	US 3878131 A CA 1014935 A CS 172915 B DE 2044630 A ES 383511 A FR 2061630 A GB 1323913 A JP 49008483 B NL 7013354 A SE 373379 B SU 381196 A US 3632503 A YU 224570 A ZA 7006059 A	15-04-1975 02-08-1977 28-01-1977 03-06-1971 16-04-1973 25-06-1971 18-07-1973 26-02-1974 12-03-1971 03-02-1975 15-05-1973 04-01-1972 31-08-1977 30-06-1971
US 3915845	A	28-10-1975	US 4003826 A US 4172853 A	18-01-1977 30-10-1979
US 4136064	A	23-01-1979	NONE	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 00/13158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4212770 A	15-07-1980	NONE	
FR 2352771 A	23-12-1977	US 4048245 A DE 2723246 A ES 459044 A IT 1126735 B JP 52144602 A ZA 7703061 A	13-09-1977 08-12-1977 01-06-1978 21-05-1986 02-12-1977 26-04-1978
US 3892657 A	01-07-1975	US 3951868 A	20-04-1976
DE 19616736 A	06-11-1997	CN 1216938 A WO 9740931 A EP 0900127 A JP 2000512539 T	19-05-1999 06-11-1997 10-03-1999 26-09-2000
EP 1074299 A	07-02-2001	DE 19937106 A CN 1283522 A NO 20003933 A	08-02-2001 14-02-2001 07-02-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/13158

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B01J23/62 B01J23/63 B01J23/89 B01J23/54 B01J21/06 C07C5/333		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 B01J C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 960 710 A (HAYES JOHN C ET AL) 1. Juni 1976 (1976-06-01) Spalte 4, Zeile 23 - Zeile 37 Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 56 Spalte 11, Zeile 62 - Spalte 12, Zeile 12 Spalte 14, Zeile 51 - Zeile 63 Spalte 17, Zeile 40 - Zeile 59 Ansprüche 1,2,6,9-13	1-5
Y	--- -/--	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Juli 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/07/2001
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 Gosselin, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/13158

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 951 868 A (WILHELM FREDERICK C) 20. April 1976 (1976-04-20) Spalte 3, Zeile 54-59 Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 35 Spalte 5, Zeile 32 - Zeile 45 Spalte 6, Zeile 9 - Zeile 61 Spalte 10, Zeile 14 - Zeile 20 Spalte 10, Zeile 53 - Zeile 59 Spalte 12, Zeile 10 - Zeile 48 Spalte 15, Zeile 52 - Zeile 64 Ansprüche 1,2,6,9-12	1-5
Y	---	1-5
X	US 3 755 481 A (HAYES J C) 28. August 1973 (1973-08-28) Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 2, Zeile 35 Spalte 3, Zeile 47 - Zeile 57 Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 34 Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 66 Spalte 7, Zeile 47 - Zeile 50 Spalte 9, Zeile 51 - Zeile 57 Ansprüche	1-5
Y	---	1-5
X	US 3 915 845 A (ANTOS GEORGE J) 28. Oktober 1975 (1975-10-28) Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 30 Spalte 4, Zeile 62 - Spalte 5, Zeile 43 Spalte 6, Zeile 15 - Zeile 60 Spalte 11, Zeile 19 - Zeile 38 Spalte 13, Zeile 55 - Zeile 67 Ansprüche 1,2,6,10,11,15-17	1-5
Y	---	1-5
X	US 4 136 064 A (HAYES JOHN C ET AL) 23. Januar 1979 (1979-01-23) Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 29 Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 39 Spalte 6, Zeile 6 - Zeile 64 Spalte 11, Zeile 33 - Zeile 39 Spalte 12, Zeile 3 - Zeile 10 Spalte 13, Zeile 4 - Zeile 35 Spalte 14, Zeile 7 - Zeile 61 Ansprüche	1-5
Y	---	1-5
X	US 4 212 770 A (HAYES JOHN C ET AL) 15. Juli 1980 (1980-07-15) Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 25 Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 43 Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 62 Spalte 11, Zeile 9 - Zeile 53 Spalte 13, Zeile 18 - Zeile 37 Ansprüche	1-5
Y	---	1-5
	---	-/--

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/13158

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 352 771 A (UOP INC) 23. Dezember 1977 (1977-12-23) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 36 Seite 4, Zeile 20 - Zeile 35 Seite 5, Zeile 37 -Seite 7, Zeile 1 Ansprüche	1-5
Y	---	1-5
X	US 3 892 657 A (WILHELM FREDERICK C) 1. Juli 1975 (1975-07-01) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 21 Spalte 3, Zeile 56 - Zeile 61 Spalte 4, Zeile 34 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 35 - Zeile 48 Spalte 6, Zeile 13 - Zeile 66 Spalte 10, Zeile 23 - Zeile 29 Spalte 12, Zeile 23 - Zeile 62 Spalte 17, Zeile 12 - Zeile 30 Ansprüche	1-5
Y	---	1-5
Y	DE 196 16 736 A (BASF AG) 6. November 1997 (1997-11-06) Seite 2, Zeile 30 -Seite 3, Spalte 37 Ansprüche	1-5
E	EP 1 074 299 A (BASF AG) 7. Februar 2001 (2001-02-07) das ganze Dokument -----	1-5

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/13158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3960710 A	01-06-1976	AR 214282 A	31-05-1979
		AT 787575 A	15-07-1978
		AU 2868977 A	15-03-1979
		AU 8581775 A	21-04-1977
		BE 834974 A	16-02-1976
		BR 7507332 A	10-08-1976
		DD 122101 A	12-09-1976
		DE 2545882 A	13-05-1976
		DK 501375 A	09-05-1976
		EG 12282 A	30-09-1978
		ES 442289 A	16-03-1977
		FI 753132 A	09-05-1976
		FR 2290487 A	04-06-1976
		GB 1518339 A	19-07-1978
		IE 41819 B	26-03-1980
		IL 48297 A	15-06-1978
		IN 145719 A	05-01-1985
		IT 1052173 B	20-06-1981
		JP 960393 C	28-06-1979
		JP 51070201 A	17-06-1976
		JP 53040601 B	28-10-1978
		LU 73741 A	11-06-1976
		NL 7512996 A	11-05-1976
		NO 753726 A	11-05-1976
		OA 5151 A	31-01-1981
		SE 7512452 A	10-05-1976
		TR 19011 A	01-03-1978
		US 4028223 A	07-06-1977
		US 4009123 A	22-02-1977
		US 4013738 A	22-03-1977
		US 3992464 A	16-11-1976
		US 4018669 A	19-04-1977
		US 4046672 A	06-09-1977
US 4046828 A	06-09-1977		
US 4048245 A	13-09-1977		
ZA 7506490 A	26-01-1977		
-----	-----	-----	-----
US 3951868 A	20-04-1976	US 3892657 A	01-07-1975
-----	-----	-----	-----
US 3755481 A	28-08-1973	US 3878131 A	15-04-1975
		CA 1014935 A	02-08-1977
		CS 172915 B	28-01-1977
		DE 2044630 A	03-06-1971
		ES 383511 A	16-04-1973
		FR 2061630 A	25-06-1971
		GB 1323913 A	18-07-1973
		JP 49008483 B	26-02-1974
		NL 7013354 A	12-03-1971
		SE 373379 B	03-02-1975
		SU 381196 A	15-05-1973
		US 3632503 A	04-01-1972
		YU 224570 A	31-08-1977
ZA 7006059 A	30-06-1971		
-----	-----	-----	-----
US 3915845 A	28-10-1975	US 4003826 A	18-01-1977
		US 4172853 A	30-10-1979
-----	-----	-----	-----
US 4136064 A	23-01-1979	KEINE	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/13158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4212770 A	15-07-1980	KEINE	
FR 2352771 A	23-12-1977	US 4048245 A DE 2723246 A ES 459044 A IT 1126735 B JP 52144602 A ZA 7703061 A	13-09-1977 08-12-1977 01-06-1978 21-05-1986 02-12-1977 26-04-1978
US 3892657 A	01-07-1975	US 3951868 A	20-04-1976
DE 19616736 A	06-11-1997	CN 1216938 A WO 9740931 A EP 0900127 A JP 2000512539 T	19-05-1999 06-11-1997 10-03-1999 26-09-2000
EP 1074299 A	07-02-2001	DE 19937106 A CN 1283522 A NO 20003933 A	08-02-2001 14-02-2001 07-02-2001