

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79104009.0

22 Anmeldetag: 17.10.79

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 31/08**  
**C 07 C 29/15**  
**//B01J23/46, B01J23/56,**  
**B01J23/64**

30 Priorität: 24.10.78 DE 2846148

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.04.80 Patentblatt 80/9

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)**

72 Erfinder: **Leupold, Ernst Ingo, Dr.**  
**Am Zäunefeld 15**  
**D-6392 Neu-Anspach(DE)**

72 Erfinder: **Schmidt, Hans-Joachim, Dr.**  
**Burgenblick 6**  
**D-6240 Königstein/Taunus(DE)**

72 Erfinder: **Wunder, Friedrich, Dr.**  
**Jahnstrasse 46**  
**D-6093 Flörsheim am Main(DE)**

72 Erfinder: **Arpe, Hans-Jürgen, Dr.**  
**Ridder-Weg 10**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

72 Erfinder: **Hachenberg, Horst, Dr.**  
**Mohnweg 1**  
**D-6229 Walluf(DE)**

54 Verfahren zur Herstellung von Ethanol aus Synthesegas.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an einem Radium-Träger-Katalysator, der als Cokatalysator eines oder mehrere der Elemente Zirkon, Hafnium, Lanthan, Platin, Chrom und Quecksilber enthält.

EP 0 010 295 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F229

Dr. MA/mk

Verfahren zur Herstellung von Ethanol aus Synthesegas

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an einem Rhodium-Trägerkatalysator.

5 Es ist bereits aus den deutschen Auslegeschriften  
2 503 233 und 2 628 463 bekannt, daß die Gasphasenumsetzung  
von Synthesegas an Rhodiummetall enthaltenden Katalysato-  
ren im wesentlichen zu Gemischen sauerstoffhaltiger Produk-  
te mit zwei Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Essigsäure,  
10 Ethanol und Acetaldehyd führt.

Aus der deutschen Auslegeschrift 2 503 204 ist weiterhin  
bekannt, daß die Selektivität durch Zusatz von Eisensalzen  
zugunsten von Ethanol beeinflußt wird. Der Zusatz von  
15 Eisensalzen führt jedoch gleichzeitig zu einer starken  
Verringerung der Aktivität des Rhodium-Katalysators. So  
sind nach Tabelle 1 der deutschen Auslegeschrift 2 503 204  
die Raum-Zeit-Ausbeuten eisenhaltiger Rhodium-Katalysatoren  
etwa um den Faktor vier niedriger als die eines (zum Ver-  
20 gleich angegebenen) eisenfreien Rhodium-Katalysators. Ein  
derartiger Leistungsabfall in der Bildung sauerstoffhaltiger  
C<sub>2</sub>-Produkte ist aber im Hinblick auf eine wirtschaft-  
liche Nutzung äußerst unbefriedigend.

25 Weiterhin ist aus dem US-Patent 4 096 164 bekannt, daß  
durch Zusatz von Molybdän oder Wolfram zu Rhodium enthal-

tenden Katalysatoren die Selektivität der Bildung von Alkoholen allgemein erhöht wird. Beide Cokatalysatoren führen aber nicht zu einer wesentlich höheren Ethanolbildung, sondern hauptsächlich zu einer stärkeren Bildung von 5 Methanol, Propanol und Butanol.

Somit bestand die Aufgabe, die Ethanol-Selektivität von Rhodium-Katalysatoren zu verbessern, d.h. die Bildung von anderen Produkten wie Methanol, Propanol und Butanol, zu 10 verringern, ohne gleichzeitig die Raum-Zeit-Ausbeute zu Ethanol herabzusetzen.

Es wurde nun gefunden, daß die Ethanol-Selektivität und zugleich die Ethanol-Raum-Zeit-Ausbeute durch Einsatz von 15 Rhodium-Katalysatoren, die eines oder mehrere der Elemente Zirkon, Hafnium, Lanthan, Platin, Chrom und Quecksilber auf einem Träger enthalten, entscheidend verbessert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit 20 Wasserstoff an einem Rhodium-Trägerkatalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Cokatalysator eines oder mehrere der Elemente Zirkon, Hafnium, Lanthan, Platin, Chrom und Quecksilber verwendet.

25 Der Befund, daß sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes durch Verwendung der genannten Elemente zugunsten der Ethanolbildung bei gleichzeitiger Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute verschiebt, ist außerordentlich überraschend 30 und war nicht vorauszusehen.

Neben Ethanol, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Selektivität entsteht, bilden sich in geringerem Maß weitere sauerstoffhaltige  $C_2$ -Produkte, wie Acetalde- 35 myd und Essigsäure, ferner solche Produkte, die in einer Folgereaktion, z.B. durch Veresterung, Acetalisierung oder Kondensation aus diesen Produkten gebildet werden können.

- Hierzu zählen u.a. Ethylacetat und das Diethylacetal des Acetaldehyds. Der Anteil an anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül ist sehr gering und liegt normalerweise unter 5 Mol.%,
- 5 bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Die Gesamtselektivität zu sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Verbindungen, einschließlich der in Ethylacetat und Acetaldehyddiethylacetal umgewandelten Produkte, beträgt bis zu 81 %, bezogen auf umgesetztes Kohlenmonoxid. Das restliche Kohlenmonoxid wird, außer zu
- 10 den genannten Produkten mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen, im wesentlichen zu Methan und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen und im geringen Maße zu Kohlendioxid umgesetzt.
- 15 Zum Aufbau des Katalysators für das erfindungsgemäße Verfahren kann man von Salzen oder Komplexverbindungen des Rhodiums ausgehen. Geeignet sind z.B. Chloride, Bromide und Jodide des Rhodiums oder auch Doppelsalze des Rhodiums mit Alkalihalogeniden, wie z.B. Dikaliumtrichlororhodat.
- 20 Geeignet sind ferner Komplexverbindungen, die neben Rhodium und Halogen noch komplexbildende Liganden, wie Trialkylphosphine, Triarylphosphine, Ethylendiamin, Pyridin, Kohlenmonoxid, Olefine oder Wasser enthalten, also z.B. Tris-triphenylphosphin-rhodium-I-chlorid, -bromid oder -jodid,
- 25 Tris-triphenylphosphin-rhodium-III-chlorid, Dichlor-bis-ethylendiamin-rhodium-I-chlorid, Tris-ethylendiamin-rhodium-III-chlorid, Bis-tri-o-tolyl-phosphin-rhodium-II-chlorid, Carbonyl-bis-triphenyl-phosphin-rhodium-I-bromid oder
- 30 Dicäsium-carbonyl-pentachloro-rhodat-III. Darüber hinaus kommen auch solche Verbindungen des Rhodiums in Betracht, in denen es ionogen oder komplex an einen Träger gebunden ist. Beispiele hierfür sind die mit Rhodiumhalogeniden ausgetauschten Zeolithe und Ionenaustauscher.
- 35 Als Cokatalysatoren werden erfindungsgemäß eines oder mehrere der Elemente Zirkon, Hafnium, Lanthan, Platin, Chrom und Quecksilber in Form ihrer Salze oder Komplexverbindungen

auf den Träger aufgebracht. Vorzugsweise verwendet man Zirkon, Hafnium, Lanthan, Chrom oder Quecksilber, insbesondere Hafnium, Chrom oder Quecksilber. Es eignen sich einfache anorganische und organische Salze der genannten Elemente, wie z.B. die Chloride, Bromide, Nitrate, Formiate, Acetate. Vorzugsweise verwendet man die Chloride. Ferner können die Oxide, die Hydroxide oder die Carbonate verwendet werden, wenn man sie durch Behandlung mit Mineralsäuren oder Carbonsäuren in die genannten Salze überführt.

10 Als Komplexverbindungen eignen sich besonders Chloro-komplexe mit Rhodium der allgemeinen Formel  $Me_m \left[ RhCl_6 \right]_n$ , wobei Me für den Cokatalysator steht, wie z.B. im Falle des Chroms der Komplex  $Cr \left[ RhCl_6 \right] \cdot 2H_2O$ , den man durch Umsetzung von Chromchlorid mit Rhodiumchlorid in Essigsäure bei 100°C erhält.

15 Derartige Komplexe können durch Imprägnierung auf einen Träger aufgezogen werden; es ist jedoch wegen der geringen Löslichkeit einiger Komplexe häufig vorteilhaft, den Träger mit einer essigsäuren Lösung von Rhodium-III-chlorid und einem oder mehreren Chloriden der als Cokatalysatoren genannten Elemente zu imprägnieren und ihn anschließend einer Temperatur von 100°C auszusetzen, wobei sich in den Trägerporen die Komplexe bilden. Jedoch kann das kokatalytisch wirksame Element auch vorher auf den Träger aufgebracht oder auch in eine Gerüstsubstanz eingebaut sein, beispielsweise in eine Silikat- oder Aluminiumoxid enthaltende Trägersubstanz, wie Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Aluminiumsilikat. Eine weitere vorteilhafte Möglichkeit besteht darin, die Kationen der Elemente mittels Ionenaustausch an Kationenaustauscher zu binden, die auch als Träger für das Rhodium geeignet und unter den Versuchsbedingungen beständig sind, beispielsweise die als Molsiebe bekannten natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikate.

20

25

30

35 Es führt aber auch die umgekehrte Reihenfolge der Trägerimprägnierung, d.h. zunächst die Imprägnierung mit Rhodiumverbindungen und dann die mit den jeweiligen Cokatalysatoren zu geeigneten Katalysatoren. Die Leistung - bei

unverändert hoher Selektivität zu Ethanol - kann durch Zusatz weiterer Promotoren, insbesondere Magnesium, noch erhöht werden.

5 Als Katalysatorträger können übliche Trägermaterialien mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen verwendet werden. Allerdings werden Träger mit spezifischen Oberflächen von 50 bis 1000 m<sup>2</sup>/g bevorzugt. Geeignet sind z.B. Kieselsäure, natürliche oder synthetische Silikate von Elementen der II. 10 bis VIII. Gruppe des Periodischen Systems (also beispielsweise die Silikate des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Mangans), ferner Aluminiumoxid, Thoriumdioxid, Zeolithe und Spinelle. Vorzugsweise verwendet man Kieselsäure oder Silikate.

15

Zur Herstellung der Katalysatoren werden die Träger mit den aktiven Komponenten gleichzeitig oder in aufeinanderfolgenden Stufen getränkt. Bei Einsatz von Rhodium-III-salzen ist die nachfolgende Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methanol 20 vorteilhaft. Diese Reduktion kann in einer getrennten Apparatur oder im Reaktor selbst durchgeführt werden. Im allgemeinen sind hierfür Temperaturen unter 300°C, vorzugsweise zwischen 100 und 275°C, geeignet. Vielfach ist 25 es zweckmäßig, die Reduktion nicht mit den unverdünnten reduzierend wirkenden Gasen, sondern mit einem zusätzlichen Anteil an Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder auch Edelgasen, vorzunehmen.

30

Es können aber auch die Träger in Gegenwart der aktiven Komponenten erst hergestellt werden, z.B. durch gemeinsame Fällung der aktiven Komponenten mit Silikaten.

35

Die Konzentration an Rhodium und Cokatalysator in den Katalysatoren kann in weiten Grenzen variiert werden; im allgemeinen liegen die Werte zwischen 0,1 und 20 Gew.-% für Rhodium, und zwischen 0,1 und 25 Gew.-% für die Coka-

talysatoren. Bevorzugt sind Katalysatoren mit 1,0 bis 10 Gew.-% Rhodium und 0,1 bis 20 Gew.-% Cokatalysator.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 5 Gasgemische, die ganz oder zu einem überwiegenden Teil aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestehen und daneben gegebenenfalls noch andere Komponenten wie Stickstoff, Argon, Kohlendioxid oder Methan enthalten können, über den Katalysator geleitet. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid 10 zu Wasserstoff kann dabei in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt sind Molverhältnisse zwischen 5 : 1 und 1 : 5 und besonders zwischen 3 : 1 und 1 : 3. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 175 und 375°C, vorzugsweise zwischen 200 und 350°C, und die 15 Reaktionsdrücke zwischen 1 und 300 bar, vorzugsweise zwischen 20 und 200 bar.

Zweckmäßig ist es, Temperatur und Druck so aufeinander abzustimmen, daß eine hohe Selektivität zu den sauerstoffhaltigen 20 Verbindungen gewährleistet ist und die bei höheren Temperaturen begünstigte exotherme Bildung von Methan gering gehalten wird. Man wird deshalb hohe Drücke und möglichst niedrige Temperaturen bevorzugen. Der Umsatz an Kohlenmonoxid sollte dabei im allgemeinen nicht über 50 % 25 liegen, da höhere Umsätze leicht zu vermehrter Nebenproduktbildung führen können, wobei neben Methan, Kohlendioxid und gasförmigen Kohlenwasserstoffen auch höhermolekulare flüssige Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte auftreten können.

30

Für die Verfahrensdurchführung ist die Gasphase bevorzugt. Hierzu können die herkömmlichen Festbettreaktoren verwendet werden, wobei es zur besseren Wärmeabführung vorteilhaft ist, die Katalysatorschichtdicke gering zu halten. Ferner 35 sind auch Reaktoren mit bewegtem Katalysatorbett oder Wirbelbettreaktoren geeignet.

Man kann aber auch eine Umsetzung des Synthesegases in Gegenwart des festen und feinverteilten Katalysators, suspendiert in inerten Lösungsmitteln und/oder Reaktionsprodukten, durchführen.

5

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Umsetzung in einer Kreisgasapparatur in der Gasphase durchzuführen, in der nach Abtrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte das nicht umgesetzte Gasgemisch wieder in den Reaktor zurückgeführt wird.

Diese Verfahrensweise ist besonders wirtschaftlich und ermöglicht durch Verdünnung des Frischgases mit dem im Kreislauf zurückgeführten wasserstoffärmeren Restgas höhere Reaktionstemperaturen und damit höhere Raum-Zeit-Ausbeuten bei unveränderten Selektivitäten. Als Kreisgasapparaturen können dabei solche mit innerem oder äußerem Gasumlauf in Betracht kommen.

20 Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele erläutert werden, wobei die Beispiele aber in keiner Weise einschränkend sein sollen.

14  
13  
12  
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

BeispieleA) Allgemeine Versuchsbeschreibung

5 Die Apparatur besteht aus einem beheizten Reaktionsrohr  
von 1 m Länge und 16 mm innerem Durchmesser aus korro-  
sionsbeständigem Stahl mit einer koaxial angebrachten  
Thermometerhülse von 6 mm äußerem Durchmesser, einem  
nachgeschalteten Kondensator, einer Vorlage für das Kon-  
10 densat und einem Kompressor für die Rückführung eines  
Teils der nichtkondensierten Gase zum Reaktor (Kreisgas).  
Es werden jeweils 100 ml der unten beschriebenen Kata-  
lysatoren eingefüllt. Nach Spülen der Apparatur mit  
Stickstoff wird zunächst mit einem Synthesegas der Zu-  
15 sammensetzung 49 Vol.-% CO, 49 Vol.-% H<sub>2</sub>, 1 Vol.-% CO<sub>2</sub>,  
1 Vol.-% N<sub>2</sub> (und geringe Mengen anderer Komponenten) ein  
Druck von 100 bar eingestellt und der Reaktor auf 275°C  
aufgeheizt. Während des Aufheizens und im weiteren Ver-  
suchsverlauf werden stündlich 450 Nl Synthesegas der  
20 obigen Zusammensetzung über die Saugseite des Kompressors  
dem Kreisgas zugeführt und zusammen mit diesem über den  
Katalysator geleitet. Das den Reaktor verlassende Gas-  
gemisch wird in dem solegekühlten Kondensator auf etwa  
+5°C abgekühlt und die kondensierten Anteile in der Vor-  
25 lage aufgefangen. Das nicht kondensierte Restgas wird  
nach Vermischen mit frischem Synthesegas über den Kom-  
pressor wieder dem Reaktor zugeführt. Zur Aufrechter-  
haltung des Drucks und zur Ausschleusung von Nebenpro-  
dukten wird ein Teil des Restgases über ein Druckhalte-  
30 ventil als Abgas abgeleitet. Nach dieser Methode werden  
die nachstehend beschriebenen Katalysatoren geprüft. In  
der Tabelle sind die Laufzeit der Versuche, die Raum-  
Zeit-Ausbeuten an sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Produkten pro  
Liter Katalysator und Stunde sowie die Selektivitäten  
35 zu Ethanol, Acetaldehyd und Essigsäure

(in Mol-% CO, bezogen auf umgesetztes CO) zusammengestellt. Geringe Mengen an entstandenem Ethylacetat bzw. Acetaldehyddiethylacetal werden in Essigsäure, Ethanol bzw. Acetaldehyd umgerechnet.

5

B) Herstellung der Katalysatoren

Je 40 g Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 270 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen von 1,27 ml/g und einem Schüttgewicht von 0,4 kg/l werden mit einer Lösung von 5,2 g RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (38,0 Gew.-% Rh) in 50 ml Wasser imprägniert und 1,5 Stunden bei 80°C, 1,5 Stunden bei 110°C und 1,5 Stunden bei 150°C getrocknet.

15 Dieser Katalysator wird für das Vergleichsbeispiel verwendet.

Für die Beispiele 1 - 7 wird der Katalysator jeweils noch mit einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung der folgenden Chloride in je 50 ml Lösungsmittel imprägniert und 2 Stunden bei 80°C und dann 2 Stunden bei 150°C getrocknet:

Beispiel Nr.	Zusatz	Menge (g)
1	Zr Cl <sub>4</sub>	3.4
2	La Cl <sub>3</sub>	4.8
3	Pt Cl <sub>4</sub>	4.9
4	Cr Cl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	5.2
5	Hf Cl <sub>4</sub>	4.7
6	Hg Cl <sub>2</sub>	7.9
7	Zr Cl <sub>4</sub> + Mg Cl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	3.4 + 0.3

35

Darauf werden sie Katalysatoren für die Beispiele 1 - 7 noch im Glaskolben am Rückflußkühler mit 50 ml Essigsäure 5 Stunden auf 100°C erhitzt und danach 1.5 Stunden

bei 110°C, dann 3 Stunden bei 150°C und schließlich 1 Stunde bei 300°C unter Stickstoff getrocknet.

5 Die Reduktion der Katalysatoren für die Beispiele 1 - 7 erfolgt in einem Strömungsrohr aus Glas durch 3-stündiges Überleiten von 30 Nl/h Wasserstoff bei 225 - 275°C unter Normaldruck.

C) Versuchsergebnisse

10

In der nachfolgenden Tabelle sind die mit den Katalysatoren erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt. Es sind Durchschnittswerte über Versuchszeiten von je 100 Stunden:

Tabelle

Reaktionsbedingungen: Kreisgasapparat, 100 bar, 275°C, Einsatzgas 400 Nl/h mit Ver-  
hältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1, Katalysatorvolumen 0,1 l, Versuchszeit 100 Stunden.

(AcOH = Essigsäure, Ach = Acetaldehyd, EtOH = Ethanol)

Beispiel Nr.	Katalysator	RZA in g/l·h <sup>1)</sup>		Selektivität (mol.% CO) <sup>2)</sup>			
		ΣC <sub>2</sub> -O	EtOH	AcOH	Ach	ΣC <sub>2</sub> -O	
Vergleichs- beispiel	Rh	52	31	17,2	6,4	24,4	48,0
1	Rh/Zr	390	343	4,1	1,8	70,1	76,0
2	Rh/La	380	318	7,0	4,0	67,5	78,5
3	Rh/Pt	350	320	3,2	2,4	75,0	80,6
4	Rh/Cr	390	351	5,4	3,5	68,1	77,0
5	Rh/Hf	360	311	6,4	2,2	66,4	75,0
6	Rh/Hg	375	340	4,0	2,5	74,5	81,0
7	Rh/Zr/Mg	475	420	4,8	2,8	69,9	77,5

1) RZA = Raum-Zeit-Ausbeute in Gramm pro Liter Katalysator und Stunde zu den sauerstoffhaltigen C<sub>2</sub>-Verbindungen Essigsäure, Acetaldehyd und Ethanol (ΣC<sub>2</sub>-O) bzw. zu Ethanol allein (EtOH).

2) Molprozent bezogen auf umgesetztes Kohlenoxid.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethanol durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an einem Rhodium-Trägerkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysator eines oder mehrere der Elemente Zirkon, Hafnium, Lanthan, Platin, Chrom und Quecksilber verwendet.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator-Träger Kieselsäure oder Silikate verwendet.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Rhodium und den Cokatalysator in Form chlorhaltiger Komplexe der allgemeinen Formel  $Me_m \left[ RhCl_6 \right]_n$ , wobei Me für den Cokatalysator steht, verwendet.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich Magnesium enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) 3	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A1 - 2 503 204</u> (UNION CARBIDE CORPORATION) + Ansprüche 1 bis 4 + --	1,2	C 07 C 31/08 C 07 C 29/15// // B 01 J 23/46 B 01 J 23/56 B 01 J 23/64
	<u>DE - A1 - 2 628 576</u> (UNION CARBIDE CORPORATION) + Patentanspruch; Seiten 26 und 27 + --	1,2,4	B 01 J 23/64
	<u>DE - A1 - 2 813 543</u> (UNION CARBIDE CORPORATION) + Anspruch 1 + --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) X 3
	<u>DE - C - 871 889</u> (BASF) + Anspruch; Seite 2 + --	1,4	C 07 C 31/00 C 07 C 29/00 C 07 C 27/00 B 01 J 23/00
	<u>GB - A - 337 409</u> (DREYFUS) + Beispiel 1 + --	1,2,4	B 01 J 27/00 B 01 J 31/00
	<u>GB - A - 313 061</u> (MORGAN) + Anspruch 1 + ----	1	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
WIEN	21-12-1979		KÖRBER