

(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. Dezember 2008 (04.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/145393 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/44 (2006.01) **B01J 37/03** (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01) **C07C 67/055** (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01) **B01J 35/02** (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) **B01J 35/10** (2006.01)

(74) Anwälte: **STOLMÁR, Matthias** usw.; Stolzmar Scheele &
Partner, Blumenstrasse 17, 80331 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004334

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2008 (30.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 025 358.5 31. Mai 2007 (31.05.2007) DE

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

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 7,
80333 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **HAGEMEYER,**
Alfred [DE/DE]; Flurstrasse 7, 83043 Bad Aibling
(DE). **MESTL, Gerhard** [DE/DE]; Ebereschenstrasse
71, 80935 München (DE). **SCHECK, Peter** [DE/DE];
Pollinger Strasse 5, 82205 Gilching (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF A CHARGED SHELL CATALYST COATED WITH PD AND/OR AU

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT PD UND/ODER AU BELADENEN SCHALENKATA-
LYSATORS

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for the production of a shell catalyst, comprising a catalyst support molded
body having an exterior shell, made of metal Pd and/or Au. In order to provide a method by means of which shell catalysts can
be obtained, the exterior shell of which contains relatively high contents of metal Pd and/or Au, the invention provides a method
comprising the steps of a) providing a porous catalyst supported molded body; b) providing a first solution containing a Pd and/or an
Au precursor compound; c) providing a second solution containing a Pd and/or an Au precursor compound, wherein the first solution
effects a precipitation of the precious metal component(s) of the second solution, and the second solution effects a precipitation of the
precious metal component(s) of the first solution; d) charging the catalyst support molded body with the first and the second solutions;
e) transferring the precious metal component(s) precipitation onto the catalyst support molded body into the metallic form.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, der einen
Katalysatorträger- Formkörper mit einer äußeren Schale umfasst, in welcher metallisches Pd und/oder Au enthalten ist. Um ein
Verfahren bereitzustellen, mittels welchem Schalenkatalysatoren erhältlich sind, in deren äußerer Schale verhältnismäßig hohe Ge-
halte an metallischem Pd und/oder Au enthalten sind, wird ein Verfahren vorgeschlagen, umfassend die Schritte des a) Bereitstellens
eines porösen Katalysatorträger- Formkörpers; b) Bereitstellens einer ersten Lösung, in welcher eine Pd- und/oder eine Au- Vor-
läuferverbindung enthalten ist; c) Bereitstellens einer zweiten Lösung, in welcher eine Pd- und/oder eine Au-Vorläuferverbindung
enthalten ist, wobei die erste Lösung eine Ausfällung der Edelmetallkomponente/n der zweiten Lösung und die zweite Lösung eine
Ausfällung der Edelmetallkomponente/n der ersten Lösung bewirkt; d) Beladens des Katalysatorträger- Formkörpers mit der ersten
und mit der zweiten Lösung; e) Überführens der auf dem Katalysatorträger- Formkörper ausgefällten Edelmetallkomponente/n in
die metallische Form.

WO 2008/145393 A1

5

**Verfahren zur Herstellung eines mit Pd und/oder Au beladenen
Schalenkatalysators**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung eines Schalenkatalysators, der einen
Katalysatorträger-Formkörper mit einer äußeren Schale umfasst,
in welcher metallisches Pd und/oder Au enthalten ist.

15 Vinylacetat-Monomer (VAM) ist ein wichtiger Monomerbaustein in
der Synthese von Kunststoffpolymeren. Die
Hauptanwendungsgebiete von VAM sind u.a. die Herstellung von
Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetal sowie
die Co- und Terpolymerisation mit anderen Monomeren wie zum
20 Beispiel Ethylen, Vinylchlorid, Acrylat, Maleinat, Fumarat und
Vinyl Laurat.

VAM wird überwiegend in der Gasphase aus Essigsäure und
Ethylen durch Umsetzung mit Sauerstoff hergestellt, wobei die
25 für diese Synthese eingesetzten Katalysatoren vorzugsweise Pd
und Au als Aktivmetalle enthalten sowie eine
Alkalimetallkomponente als Promotor, vorzugsweise Kalium in
Form des Acetats. In dem Pd/Au-System dieser Katalysatoren
liegen die Aktivmetalle Pd und Au vermutlich nicht in Form von
30 Metallpartikeln des jeweiligen reinen Metalls vor, sondern
vielmehr in Form von Pd/Au-Legierungspartikeln von
möglicherweise unterschiedlicher Zusammensetzung, wenngleich
das Vorliegen unlegierter Partikel nicht ausgeschlossen werden
kann. Alternativ zu Au kann beispielsweise auch Cd oder Ba als
35 zweite Aktivmetallkomponente eingesetzt sein.

Gegenwärtig wird VAM überwiegend mittels so genannter
Schalenkatalysatoren hergestellt, bei welchen die katalytisch

5 wirkenden Aktivmetalle den Katalysatorträger nicht vollständig durchdringen, sondern vielmehr nur in einem mehr oder weniger breiten äußeren Bereich (Schale) des Katalysatorträgers enthalten sind (vgl. hierzu EP 565 952 A1, EP 634 214 A1, EP 634 209 A1 und EP 634 208 A1), während die weiter innen
10 liegenden Bereiche des Trägers nahezu edelmetallfrei sind. Mittels Pd/Au-Schalenkatalysatoren ist eine selektivere VAM-Synthese möglich als mit Katalysatoren, bei denen der Träger bis in den Trägerkern hinein mit den Edelmetallen beladen ist („durchimprägniert“).

15

Pd/Au-Schalenkatalysatoren werden üblicherweise auf so genanntem chemischen Wege hergestellt, bei welchem der Katalysatorträger mit Lösungen entsprechender Metall-Vorläuferverbindungen beispielsweise durch Eintauchen des
20 Trägers in die Lösungen oder mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens (Porenfüllverfahren), bei welchem der Träger mit einem seinem Porenvolumen entsprechenden Lösungsvolumen beladen wird, getränkt wird.

25 Ein Pd/Au-Schalenkatalysator wird beispielsweise hergestellt, indem zunächst ein poröser Katalysatorträger-Formkörper in einem ersten Schritt mit einer Na_2PdCl_4 -Lösung getränkt und anschließend in einem zweiten Schritt die Pd-Komponente mit NaOH-Lösung auf den Katalysatorträger in Form einer Pd-Hydroxidverbindung (gefällt) fixiert wird. In einem
30 darauffolgenden separaten dritten Schritt wird der Katalysatorträger dann mit einer NaAuCl_4 -Lösung getränkt und danach die Au-Komponente ebenfalls mittels NaOH (gefällt) fixiert. Nach der Fixierung der Edelmetallkomponenten in einer
35 äußeren Schale des Katalysatorträgers wird der mit Edelmetallhydroxiden beladene Katalysatorträger dann weitestgehend frei von Chlorid- und Na-Ionen gewaschen, anschließend getrocknet und abschließend bei 150 °C mit

5 Ethylen reduziert. Die so erzeugte Pd/Au-Schale weist
üblicherweise eine Dicke von etwa 100 bis 500 µm auf.

Üblicherweise nach der Hydroxidfixierung oder nach der
Reduzierung der Edelmetallkomponenten wird der
10 Katalysatorträger dann mit Kaliumacetat beladen, wobei die
Beladung mit diesem Promotor nicht nur in der äußeren, mit
Edelmetallen beladenen Schale des Trägers erfolgt, sondern der
Katalysatorträger vielmehr mit dem Promotor vollständig
durchimprägniert wird.

15

Nach dem Stand der Technik werden die Aktivmetalle Pd und Au
ausgehend von Chloridverbindungen als Hydroxide auf dem Träger
ausgefällt und dadurch auf demselben fixiert. Diese Technik
ist jedoch an die Grenzen angelangt, was maximale
20 Edelmetallbeladungen angeht. Insbesondere die Au-Fixierung ist
dabei mit Nachteilen behaftet, wie lange Einwirkzeiten der
Base, um die Fällung des stabilen Au-Tetrachlorokomplexes zu
induzieren, unvollständige Fällung und damit verbundene
mangelhafte Au-Retention.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren
bereitzustellen, mittels welchem Schalenkatalysatoren
erhältlich sind, in deren äußerer Schale verhältnismäßig hohe
Gehalte an metallischem Pd und/oder Au enthalten sind.

30

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, umfassend die
Schritte des

a) Bereitstellens eines porösen Katalysatorträger-
Formkörpers;

35

b) Bereitstellens einer ersten Lösung, in welcher eine Pd-
und/oder eine Au-Vorläuferverbindung enthalten ist;

- 5 c) Bereitstellens einer zweiten Lösung, in welcher eine Pd-
und/oder eine Au-Vorläuferverbindung enthalten ist, wobei
die erste Lösung eine Ausfällung der Edelmetall-
komponente/n der zweiten Lösung und die zweite Lösung eine
Ausfällung der Edelmetallkomponente/n der ersten Lösung
10 bewirkt;
- d) Beladens des Katalysatorträger-Formkörpers mit der ersten
und mit der zweiten Lösung;
- 15 e) Überführens der auf dem Katalysatorträger-Formkörper
ausgefällten Edelmetallkomponente/n in die metallische
Form.

Es wurde festgestellt, dass mittels des erfindungsgemäßen
20 Verfahrens Schalenkatalysatoren mit hohen Gehalten an Pd, Au
oder Pd und Au in der äußeren Schale erhalten werden können.

Darüber hinaus lassen sich mittels des erfindungsgemäßen
Verfahrens Pd/Au-Schalenkatalysatoren mit verhältnismäßig
25 dünner Edelmetallschale herstellen, wobei dabei das Au über
die Schalendicke hinweg weitgehend einheitlich mit Pd
durchmischt ist.

Das erfindungsgemäße Konzept beinhaltet die Verwendung zweier
30 inkompatibler Lösungen, von denen die eine Lösung die Fällung
der Edelmetallkomponente der anderen Lösung bewirkt und
umgekehrt. Der Auftrag der Lösungen auf den Katalysatorträger
erfolgt beispielsweise, indem der Träger zunächst mit der
einen und anschließend mit der anderen Lösung imprägniert
35 wird. Beim Auftrag der Letzteren der beiden Lösungen werden
die beiden Lösungen auf dem Träger vereinigt und so die
Ausfällung der Edelmetallkomponenten der Vorläuferverbindungen

- 5 bewirkt, ohne dass ein gesonderter Fällungsschritt durchgeführt werden muss.

Das Konzept der Verwendung inkompatibler Lösungen kann bei schneller Fällung der Metallkomponenten (Immobilisierung/
10 Fixierung) aufgrund der damit einhergehenden verkürzten Diffusionszeit zu dünneren Schalen führen, als dies bei der Verwendung herkömmlicher, miteinander kompatibler Lösungen möglich ist.

- 15 Mittels des Konzeptes des Einsatzes inkompatibler Lösungen können Schalenkatalysatoren mit hohen Edelmetallgehalten und dünnen Schalen erhalten werden. Darüber hinaus zeigt das erfindungsgemäße Verfahren eine verbesserte Metallretention sowie eine schnellere und vollständigere Fällung der
20 Edelmetalle und eine gleichzeitige Fällung von Pd und Au in nur einem Schritt, was zu einer innigen Pd/Au-Durchmischung führen kann. Ferner können bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahren die NaOH-Kosten eingespart und die NaOH-Handhabung entfallen, wobei darüber hinaus auch die
25 mechanische Schwächung des Trägers durch die herkömmliche Basenbehandlung vermieden werden kann. Insbesondere lassen sich mittels des Prinzips der inkompatiblen Lösungen hohe Au-Gehalte mit einem Au/Pd-Atomverhältnis von 0,5 und mehr erreichen, was hinsichtlich der Erhöhung der VAM-Selektivität
30 sehr erwünscht ist.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass die erste Lösung sauer und die zweite Lösung basisch ist oder dass die
35 erste Lösung basisch und die zweite Lösung sauer ist. Es konnte festgestellt werden, dass, wenn die eine inkompatible Lösung sauer und die andere basisch ist, dies zu einer nahezu vollständigen Ausfällung der Edelmetallkomponenten führen

5 kann. Saure Lösungen können beispielsweise durch Lösen eines Metallsalzes in Säure hergestellt werden (z. B. $\text{PdCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}_2\text{PdCl}_4$) und basische Metallsalzlösungen durch Lösen eines Metallsalzes in einer Basenlösung (z. B. $\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{KOH}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{KAuO}_2$).

10

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorgesehen sein, dass die erste Lösung die Lösung einer sauren/saurer Edelmetall-Vorläuferverbindung/en und die zweite Lösung die Lösung einer
15 basischen/basischer Edelmetall-Vorläuferverbindung/en ist oder dass die erste Lösung die Lösung einer basischen/basischer Edelmetall-Vorläuferverbindung/en und die zweite Lösung die Lösung einer sauren/saurer Edelmetall-Vorläuferverbindung/en ist. Saure und basische Lösungen enthaltend eine Edelmetall-
20 Vorläuferverbindungen lassen sich besonders einfach und kostengünstig herstellen, indem eine entsprechende saure bzw. basische Edelmetallsalzverbindung in einem wässrigen Lösungsmittel gelöst wird. Dabei wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer sauren bzw. basischen
25 Metallsalzverbindung eine Pd- oder Au-Salzverbindung verstanden, die beim Lösen in reinem Wasser sauer bzw. basisch reagiert, was sich durch eine Absenkung bzw. Erhöhung des pH-Wertes bemerkbar macht.

30 Beispiele für bevorzugte Pd-Vorläuferverbindungen sind wasserlösliche Pd-Salze. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Pd-Vorläuferverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$, H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$,
35 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HPO}_4)$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, Pd(NH₃)₄-Oxalat, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2PdCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, Pd-Oxalat, Ammonium-Pd-Oxalat, PdCl_2 , K_2PdCl_4 und Na_2PdCl_4 , wobei

- 5 auch Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Salze eingesetzt werden können.

Beispiele für bevorzugte Au-Vorläuferverbindungen sind wasserlösliche Au-Salze. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Au-Vorläuferverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus KAuO_2 , HAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{NO}_2)_4$, AuCl_3 , NaAuCl_4 , KAuCl_4 , $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$, $\text{KAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$, NaAuO_2 , NMe_4AuO_2 , RbAuO_2 , CsAuO_2 , $\text{NaAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{RbAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{CsAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{NMe}_4\text{Au}(\text{OAc})_3\text{OH}$ und $\text{Au}(\text{OAc})_3$, wobei auch Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Salze eingesetzt werden können. Dabei ist es gegebenenfalls empfehlenswert, das $\text{Au}(\text{OAc})_3$ oder das KAuO_2 mittels Fällung des Oxids/Hydroxids aus einer Goldsäure-Lösung, Waschung und Isolierung des Niederschlags sowie Aufnahme desselben in Essigsäure bzw. KOH jeweils frisch anzusetzen.

Geeignete wässrige Lösungen von Pd-Vorläuferverbindungen für das Konzept der inkompatiblen Lösungen sind beispielhaft in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Vorläuferverbindung	Charakter der Lösung
PdCl_2	sauer
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	basisch
Na_2PdCl_4	neutral
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	basisch
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	sauer
$\text{K}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$	basisch durch Auflösen von Palladiumacetat in KOH

Falls NH_3 hinsichtlich einer vorzeitigen Au-Reduktion zu stark reduzierend wirken sollte, können anstelle der Palladiumaminkomplexe auch die entsprechenden Diaminkomplexe mit Ethylendiamin als Ligand oder auch die entsprechenden Ethanolaminkomplexe verwendet werden.

10

Geeignete wässrige Lösungen von Au-Vorläuferverbindungen für das Konzept der inkompatiblen Lösungen sind beispielhaft in der Tabelle 2 aufgeführt.

15 Tabelle 2:

Vorläuferverbindung	Charakter der Lösung
AuCl_3	sauer
KAuO_2	basisch durch Auflösen von $\text{Au}(\text{OH})_3$ in KOH
NaAuCl_4	neutral
HAuCl_4	sauer
$\text{KAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$	basisch durch Auflösen von $\text{Au}(\text{OAc})_3$ in KOH
$\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$	sauer (stabil in halbkonzentrierter HNO_3)

Geeignete Kombinationen von inkompatiblen Lösungen zur basenfreien Fällung der Edelmetallkomponenten sind

beispielsweise eine PdCl_2 - und eine KAuO_2 -Lösung; eine $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ - und eine KAuO_2 -Lösung; eine $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ - und eine AuCl_3 - oder HAuCl_4 -Lösung.

Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch Pd mit inkompatiblen Pd-Lösungen gefällt werden und analog Au mit inkompatiblen Au-Lösungen, z.B. durch Inkontaktbringen einer PdCl_2 - mit einer $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Lösung bzw. einer HAuCl_4 - mit einer KAuO_2 -Lösung. Auf diese Weise lassen sich hohe Pd-

- 5 und/oder Au-Gehalte in eine Schale abscheiden, ohne hochkonzentrierte Metallsalzlösungen einsetzen zu müssen.

Erfindungsgemäß kann auch eine Mischlösung, enthaltend Verbindungen von Pd und Au, eingesetzt werden, die zur
10 Edelmetallfällung mit einer zu der Mischlösung inkompatiblen Edelmetalllösung in Kontakt gebracht wird. Ein Beispiel für eine Mischlösung ist eine PdCl_2 und AuCl_3 enthaltende Lösung, deren Edelmetallkomponenten mit einer KAuO_2 -Lösung gefällt werden können, oder eine $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ und KAuO_2 enthaltende
15 Lösung, deren Edelmetallkomponenten mit einer PdCl_2 und HAuCl_4 enthaltenden Lösung gefällt werden können.

Als Lösungsmittel für die Vorläuferverbindungen sind alle reinen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische geeignet, in
20 denen die ausgewählten Vorläuferverbindungen löslich sind und die nach dem Auftrag auf den Katalysatorträger von demselben leicht mittels Trocknung wieder entfernt werden können. Bevorzugte Lösungsmittel-Beispiele für die Metallacetate als Vorläuferverbindung sind vor allem unsubstituierte
25 Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, und Aceton, und für die Metallchloride vor allem Wasser oder verdünnte Salzsäure.

Falls die Vorläuferverbindungen in Essigsäure, Wasser oder verdünnter Salzsäure oder Mischungen davon nicht ausreichend
30 löslich sind, können alternativ oder zusätzlich zu den genannten Lösungsmitteln auch andere Lösungsmittel Anwendung finden. Als andere Lösungsmittel kommen hierbei vorzugsweise diejenigen Lösungsmittel in Betracht, die inert sind und mit Essigsäure oder Wasser mischbar sind. Als bevorzugte
35 Lösungsmittel, die sich als Zusatz zur Essigsäure eignen, seien Ketone, beispielsweise Aceton oder Acetylaceton, ferner Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan,

5 Acetonitril, Dimethylformamid und Lösungsmittel auf der Basis von Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Benzol genannt.

Als bevorzugte Lösungsmittel und Additive, die sich als Zusatz zu Wasser eignen, seien Ketone, beispielsweise Aceton, oder
10 Alkohole, beispielsweise Ethanol oder Isopropanol oder Methoxyethanol, Laugen, wie wässrige KOH oder NaOH, oder organische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glyoxylsäure, Glycolsäure, Oxalsäure, Benztraubensäure, Oxamsäure,
15 Milchsäure oder Aminosäuren wie Glycin genannt.

Werden als Vorläuferverbindungen Chloridverbindungen eingesetzt, so muss sichergestellt werden, dass die Chloridionen vor dem Einsatz des nach dem erfindungsgemäßen
20 Verfahren hergestellten Katalysators auf eine tolerable Restmenge reduziert werden, da Chlorid ein Katalysatorgift für die Metalle Pd und Au ist. Dazu wird der Katalysatorträger im Regelfall nach der Fixierung der Pd- und der Au-Komponente ausgiebig mit Wasser gewaschen. Dies geschieht im Allgemeinen
25 entweder unmittelbar nach der Fällung der Pd- und der Au-Komponente oder nach der Reduktion der gefällten Edelmetallkomponenten zu dem jeweiligen Metall.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen
30 Verfahrens werden jedoch chloridfreie Pd- und Au-Vorläuferverbindungen verwendet sowie chloridfreie Lösungsmittel, um den Gehalt des herzustellenden Katalysators an Chlorid möglichst gering zu halten und um ein aufwendiges Chloridfrei-Waschen zu vermeiden. Dabei werden als
35 Vorläuferverbindungen vorzugsweise die entsprechenden Acetat-, Hydroxid-, Nitrit-, Nitrat- oder Hydrogencarbonatverbindungen eingesetzt, da diese den Katalysator nur in einem sehr geringen Umfang mit Chlorid kontaminieren.

5

Die Beladung des Trägers mit den Vorläuferverbindungen im Bereich einer äußeren Schale lässt sich nach an sich bekannten Verfahren erzielen. So kann die Beladung mit den inkompatiblen Lösungen durch Tränkung erfolgen, beispielsweise indem der Träger in die Vorläuferlösungen eingetaucht wird oder gemäß dem Incipient-Wetness-Verfahren damit getränkt wird. Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher vorgesehen, dass der Katalysatorträger mit der ersten und mit der zweiten Lösung beladen wird, indem der Katalysatorträger mit den beiden Lösung getränkt wird.

Die inkompatiblen Lösungen können gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens aber auch mittels so genannter physikalischer Verfahren auf dem Träger aufgetragen werden. Dabei wird die Beladung des Trägers mit den inkompatiblen Lösungen vorzugsweise mittels Sprühimprägnierung durchgeführt, da so eine besonders gleichmäßige Beladung der Schale des Trägers mit den Vorläuferverbindungen möglich ist. Die inkompatiblen Lösungen können nacheinander oder simultan mittels einer Einstoffdüse bzw. einer Zweistoffdüse oder mehrerer Einstoffdüsen versprüht werden, wobei der Katalysatorträger während des Besprühens umgewälzt wird, beispielsweise mittels einer Dragiertrommel, in welche z.B. auch warme Luft eingeblasen werden kann, um das Lösungsmittel rasch zu verdampft.

Entsprechend einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass die inkompatiblen Lösungen auf den Katalysatorträger aufgetragen werden, indem die Lösungen auf eine Wirbelschicht oder ein Fließbett des Katalysatorträgers aufgesprüht werden, vorzugsweise mittels eines Aerosols der Lösungen. Dadurch kann die Schalendicke des entstehenden Katalysators eingestellt und

5 optimiert werden, beispielsweise bis zu einer Dicke von 2 mm. Aber auch sehr dünne Schalen mit einer Dicke von kleiner als 100 µm sind so möglich.

Die Dicke einer Edelmetallschale kann beispielsweise mittels
10 eines Mikroskops optisch ausgemessen werden. Und zwar erscheint der Bereich, in dem die Edelmetalle abgeschieden sind, schwarz, während die edelmetallfreien Bereiche weiß erscheinen. Die Grenzlinie zwischen edelmetallhaltigen und -freien Bereichen ist in der Regel sehr scharf und optisch
15 deutlich zu erkennen. Sollte die vorgenannte Grenzlinie nicht scharf ausgebildet und entsprechend optisch nicht deutlich zu erkennen sein, so entspricht die Dicke der Schale der Dicke einer Schale, gemessen ausgehend von der äußeren Oberfläche des Katalysatorträgers, in welcher 95 % des auf dem Träger
20 abgeschiedenen Edelmetalls enthalten sind.

Die vorstehend genannte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mittels einer Wirbelschichtanlage bzw. Fließbettanlage durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist
25 dabei eine Fließbettanlage, in der eine so genannte kontrollierte Luftgleitschicht erzeugt werden kann. Zum Einen werden die Katalysatorträger durch die kontrollierte Luftgleitschicht gut durchmischt, wobei sie gleichzeitig um ihre eigene Achse rotieren, wodurch sie gleichmäßig von der
30 Prozessluft getrocknet werden. Zum Anderen passieren die Katalysatorträger aufgrund der durch die kontrollierte Luftgleitschicht bewirkten konsequenten Orbitalbewegung der Formkörper den Sprühvorgang (Applikation der inkompatiblen Lösungen) in nahezu konstanter Häufigkeit. Dadurch wird eine
35 weitgehend einheitliche Schalendicke einer behandelten Charge von Formkörpern erreicht. Ferner wird dadurch erzielt, dass die Edelmetallkonzentration über einen verhältnismäßig großen Bereich der Schalendicke hinweg nur verhältnismäßig gering

5 variiert, d.h., dass die Edelmetallkonzentration über einen großen Bereich der Schalendicke hinweg in etwa eine verzerrte Rechteckfunktion mit hoher Metallanreicherung außen und etwas geringerer Metallanreicherung innen beschreibt, wodurch eine weitgehend einheitliche Aktivität des resultierenden
10 Katalysators über die Dicke der Pd/Au-Schale hinweg gewährleistet werden kann.

Geeignete Dragiertrommeln, Wirbelschichtanlagen bzw. Fließbettanlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen
15 Verfahrens entsprechend bevorzugter Ausführungsformen sind im Stand der Technik bekannt und werden z.B. von den Unternehmen Heinrich Brucks GmbH (Alfeld, Deutschland), ERWEK GmbH (Heusenstamm, Deutschland), Stechel (Deutschland), DRIAM Anlagenbau GmbH (Eriskirch, Deutschland), Glatt GmbH (Binzen, Deutschland), G.S. Divisione Verniciatura (Osteria, Italien),
20 HOFER-Pharma Maschinen GmbH (Weil am Rhein, Deutschland), L. B. Bohle Maschinen + Verfahren GmbH (Enningerloh, Deutschland), Lödige Maschinenbau GmbH (Paderborn, Deutschland), Manesty (Merseyside, Großbritannien), Vector Corporation (Marion, IA, USA), Aeromatic-Fielder AG (Bubendorf, Schweiz), GEA Process Engineering (Hampshire, Großbritannien), Fluid Air Inc. (Aurora, Illinois, USA), Heinen Systems GmbH (Varel, Deutschland), Hüttlin GmbH (Steinen, Deutschland), Umang Pharmatech Pvt. Ltd.
25 (Marharashtra, Indien) und Innojet Technologies (Lörrach, Deutschland) vertrieben.

Insbesondere die Fließbettvorrichtungen der Firma Innojet mit der Bezeichnung Innojet® Aircoater oder Innojet® Ventilus sind
35 besonders bevorzugt. Mittels dieser Vorrichtungen lassen sich auf verfahrenstechnisch einfache Weise Fließbetten von elliptisch oder toroidal umlaufenden Katalysatorträger-Formkörpern erzeugen. Um eine Vorstellung davon zu geben, wie

- 5 sich die Formkörper in derartigen Fließbetten bewegen, sei ausgeführt, dass bei „elliptischem Umlaufen“ sich die Katalysatorträger-Formkörper in dem Fließbett in vertikaler Ebene auf einer elliptischen Bahn bewegen mit wechselnder Größe der Haupt- und Nebenachse. Bei „toroidalem Umlaufen“
10 bewegen sich die Katalysatorträger-Formkörper in dem Fließbett in vertikaler Ebene auf einer elliptischen Bahn mit wechselnder Größe der Haupt- und Nebenachse und in horizontaler Ebene auf einer Kreisbahn mit wechselnder Größe des Radius. Im Mittel bewegen sich die Formkörper bei
15 „elliptischem Umlaufen“ in vertikaler Ebene auf einer elliptischen Bahn, bei „toroidalem Umlaufen“ auf einer toroidalen Bahn, d.h., dass die Bewegungsbahn eines Formkörpers die Oberfläche eines Torus mit vertikal elliptischem Schnitt helikal abfährt. Durch diese
20 Umlaufbewegung der Träger im Fließbett kann eine besonders gleichmäßige Imprägnierung mit den inkompatiblen Lösungen und dadurch eine besonders gleichmäßige Schalendicke erhalten werden.
- 25 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Katalysatorträger während des Auftrags der inkompatiblen Lösungen erwärmt. Dies kann beispielsweise mittels erwärmter Prozessluft bewerkstelligt werden, die zur Erzeugung des Wirbel- oder Fließbettes
30 eingesetzt wird. Über den Grad der Erwärmung der Katalysatorträger kann die Abtrocknungsgeschwindigkeit der aufgetragenen Lösungen der Edelmetall-Vorläuferverbindungen bestimmt werden. Bei relativ niedrigen Temperaturen beispielsweise ist die Abtrocknungsgeschwindigkeit
35 verhältnismäßig klein, so dass es bei einem entsprechenden quantitativen Auftrag aufgrund der durch das Vorhandensein von Lösungsmittel bedingten hohen Diffusion der Vorläuferverbindungen zur Ausbildung größerer Schalendicken

5 kommen kann. Bei relativ hohen Temperaturen hingegen ist die Abtrocknungsgeschwindigkeit verhältnismäßig hoch, so dass mit dem Formkörper in Kontakt kommende Lösung schneller abtrocknet, weshalb auf dem Katalysatorträger aufgetragene Lösung nicht tief in denselben eindringen kann. Bei
10 verhältnismäßig hohen Temperaturen können so relativ kleine Schalendicken mit hoher Edelmetallbeladung erhalten werden.

Der in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Katalysatorträger ist als Formkörper ausgebildet. Dabei kann
15 der Katalysatorträger grundsätzlich die Form eines jeglichen geometrischen Körpers annehmen, auf dem sich eine entsprechende Edelmetallschale aufbringen lässt. Bevorzugt ist es jedoch, wenn der Katalysatorträger als Kugel, Zylinder (auch mit abgerundeten Stirnflächen), Lochzylinder (auch mit
20 abgerundeten Stirnflächen), Trilobus, „capped tablet“, Tetralobus, Ring, Donut, Stern, Wagenrad, „inverses“ Wagenrad, oder als Strang, vorzugsweise als Rippstrang oder Sternstrang, ausgebildet ist, vorzugsweise als Kugel.

25 Der Durchmesser bzw. die Länge und Dicke des Katalysatorträgers beträgt vorzugsweise 2 bis 9 mm, je nach Reaktorrohrgeometrie, in dem der herzustellende Katalysator Einsatz finden soll.

30 Direkt nach der Fixierung der Edelmetallkomponenten kann der Träger kalziniert werden zur Überführung der gefällten Edelmetallverbindungen in die entsprechenden Oxide. Die Kalzinierung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von weniger als 700 °C. Besonders bevorzugt zwischen 300-450 °C unter
35 Luftzutritt. Die Kalzinierdauer ist abhängig von der Kalziniertemperatur und wird bevorzugt im Bereich von 0,5-6 Stunden gewählt. Bei einer Kalziniertemperatur von etwa 400 °C beträgt die Kalzinierdauer bevorzugt 1-2 Stunden. Bei einer

5 Kalziniertemperatur von 300 °C beträgt die Kalzinierdauer
bevorzugt bis zu 6 Stunden. Eine bevorzugte Ausführungsform
besteht in der (Zwischen-)Kalzinierung des Pd-beladenen
Trägers bei ca. 400 °C zur PdO-Ausbildung gefolgt von einer
Au-Auftragung und Reduktion, wodurch eine Au-Sinterung
10 vermieden werden kann.

Die Edelmetallkomponenten werden vor dem Einsatz des
Katalysators noch reduziert, wobei die Reduktion in situ, d.h.
im Prozessreaktor, oder auch ex situ, d.h. in einem speziellen
15 Reduktionsreaktor, durchgeführt werden kann. Die Reduktion in
situ wird vorzugsweise mit Ethylen (5 Vol.-%) in Stickstoff
bei einer Temperatur von etwa 150 °C über einen Zeitraum von
beispielsweise 5 Stunden durchgeführt. Die Reduktion ex situ
kann beispielsweise mit 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff,
20 beispielsweise mittels Formiargas, bei Temperaturen im Bereich
von vorzugsweise 150-500 °C über einen Zeitraum von 5 Stunden
durchgeführt werden.

Gasförmige oder verdampfbare Reduktionsmittel wie
25 beispielsweise CO, NH₃, Formaldehyd, Methanol und
Kohlenwasserstoffe können ebenfalls eingesetzt werden, wobei
die gasförmigen Reduktionsmittel auch mit Inertgas, wie
beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff oder Argon, verdünnt
sein können. Vorzugsweise wird ein Inertgas verdünntes
30 Reduktionsmittel eingesetzt. Bevorzugt sind Mischungen von
Wasserstoff mit Stickstoff oder Argon, vorzugsweise mit einem
Wasserstoffgehalt zwischen 1 Vol.-% und 15 Vol.-%.

Die Reduktion der Edelmetalle kann auch in flüssiger Phase
35 vorgenommen werden, vorzugsweise mittels der Reduktionsmittel
Hydrazin, K-Formiat, Na-Formiat, Ammoniumformiat,
Ameisensäure, K-Hypophosphit, hypophosphorige Säure, H₂O₂ oder
Na-Hypophosphit.

5

Die Menge an Reduktionsmittel wird vorzugsweise so gewählt, dass während der Behandlungsdauer zumindest das zur vollständigen Reduktion der Edelmetallkomponenten nötige Äquivalent über den werdenden Katalysator geleitet wird.

10 Bevorzugt wird jedoch ein Überschuss an Reduktionsmittel über den Katalysator geleitet, um eine schnelle und vollständige Reduktion zu gewährleisten.

Vorzugsweise wird drucklos, d.h. bei einem Absolutdruck von
15 ca. 1 bar, reduziert. Für die Herstellung technischer Mengen an erfindungsgemäßen Katalysator wird bevorzugt ein Drehrohrofen oder Wirbelschicht- oder Fließbettreaktor verwendet, um eine gleichmäßige Reduktion des Katalysators zu gewährleisten.

20

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren die Schritte:

- a) Bereitstellen eines porösen Katalysatorträger-Formkörpers, vorzugsweise umfassend ein natürliches Schichtsilikat;
- 25 b) Bereitstellen einer ersten Lösung, in welcher Na_2PdCl_4 und/oder K_2PdCl_4 gelöst enthalten ist, HAuCl_4 , NaAuCl_4 und/oder KAuCl_4 , oder Na_2PdCl_4 und/oder K_2PdCl_4 sowie HAuCl_4 , NaAuCl_4 und/oder KAuCl_4 ;
- c) Bereitstellen einer zweiten Lösung, in welcher
30 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, NaAuO_2 und/oder KAuO_2 oder $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ sowie NaAuO_2 und/oder KAuO_2 gelöst enthalten sind;
- d) Imprägnieren des Katalysatorträger-Formkörpers mit der ersten und mit der zweiten Lösung;
- e) Überführen der auf dem Katalysatorträger-Formkörper
35 ausgefallten Edelmetallkomponente/n in die metallische Form.

- 5 Die nachstehenden Ausführungsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1:

- 10 20 g Katalysatorträger-Formkörper der Firma Süd-Chemie AG mit der Bezeichnung KA-160 (geometrische Form: Kugeln; Durchmesser: 5 mm; Material: kalzinierter säurebehandelter Bentonit) wurden mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 0,59 g einer 17,9 %igen (bezogen
15 auf Pd) Na_2PdCl_4 -Lösung und 10,41 g Wasser imprägniert.

- Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 10 min auf die Träger einwirken. Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 22 h bei einer
20 Temperatur von 80 °C getrocknet.

- Nach dem Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 3,4 g einer 4,5 %igen (bezogen auf Pd) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Lösung und 8,32
25 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 1 h auf die Träger einwirken.

- Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 22 h bei einer
30 Temperatur von 80 °C getrocknet und die Pd-Komponente mittels 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur von 350 °C für einen Zeitraum von 5 h reduziert.

- Die Edelmetallschale der so hergestellten Schalenkatalysatoren
35 weist eine Dicke von im Mittel 318 µm auf. Der Pd-Gehalt der mit Edelmetall beladenen Träger beträgt 1,19 Gew.-% (durch Elementaranalyse mittels Inductively Coupled Plasma (ICP) bestimmt).

5

Beispiel 2:

20 g Katalysatorträger-Formkörper der Firma Süd-Chemie AG mit der Bezeichnung KA-160 (siehe Beispiel 1) wurden mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 10 0,9 g einer 17,9 %igen (bezogen auf Pd) Na_2PdCl_4 -Lösung und 10,26 g Wasser imprägniert.

Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, 15 ließ man die Lösung noch 10 min auf die Träger einwirken. Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 20 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient- 20 Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 1,77 g einer 4,5 %igen (bezogen auf Pd) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Lösung und 9,38 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 15 min auf die Träger einwirken.

25

Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 22 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet und die Pd-Komponente mittels 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur von 350 °C für einen Zeitraum von 5 h reduziert.

30

Die Edelmetallschale der so hergestellten Schalenkatalysatoren weist eine Dicke von im Mittel 173 μm auf. Der Pd-Gehalt der mit Edelmetall beladenen Träger beträgt 1,13 Gew.-% (mittels ICP bestimmt).

35

Beispiel 3:

5 10 g Katalysatorträger-Formkörper der Firma Süd-Chemie AG mit der Bezeichnung KA-160 (siehe Beispiel 1) wurden mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 0,04 g einer 41,81 %igen (bezogen auf Au) HAuCl_4 -Lösung und 5,47 g Wasser imprägniert.

10 Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf den Träger einwirken. Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 20 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

15 Nach dem Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 3,48 g einer 1,5 %igen (bezogen auf Au) KAuO_2 -Lösung und 1,51 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern
20 aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken.

Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 23 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet und die Au-Komponente mittels
25 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur von 350 °C für einen Zeitraum von 5 h reduziert.

Die Edelmetallschale der so hergestellten Schalenkatalysatoren weist eine Dicke von im Mittel 309 µm auf. Der Au-Gehalt der
30 mit Edelmetall beladenen Träger beträgt 0,78 Gew.-% (mittels ICP bestimmt).

Beispiel 4:

35 10 g Katalysatorträger-Formkörper der Firma Süd-Chemie AG mit der Bezeichnung KA-160 (siehe Beispiel 1) wurden mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus

- 5 0,46 g einer 17,9 %igen (bezogen auf Pd) Na_2PdCl_4 -Lösung und 5,13 g Wasser imprägniert.

Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken.

- 10 Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 19,5 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

- Nach dem Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 0,89 g
15 einer 4,5 %igen (bezogen auf Pd) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Lösung und 4,70 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken.

- 20 Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 23,5 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

- Nach dem zweiten Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus
25 0,03 g einer 41,81 %igen (bezogen auf Au) HAuCl_4 -Lösung und 5,27 g Wasser imprägniert.

Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken.

- 30 Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 20 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

- Nach dem dritten Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus
35 3,87 g einer 1,5 %igen (bezogen auf Au) KAuO_2 -Lösung und 1,64 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken.

5

Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 72 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet und die Edelmetallkomponenten mittels 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur von 350 °C für einen Zeitraum von 5 h reduziert.

10

Die Edelmetallschale der so hergestellten Schalenkatalysatoren weist eine Dicke von im Mittel 247 µm auf. Der Pd-Gehalt der mit Edelmetall beladenen Träger beträgt 1,12 Gew.-% und der Au-Gehalt 0,72 Gew.-% (mittels ICP bestimmt).

15

Beispiel 5:

10 g Katalysatorträger-Formkörper der Firma Süd-Chemie AG mit der Bezeichnung KA-160 (siehe Beispiel 1) wurden mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 0,44 g einer 17,9 %igen (bezogen auf Pd) Na_2PdCl_4 -Lösung und 5,16 g Wasser imprägniert.

Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken. Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 19,0 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 0,88 g einer 4,5 %igen (bezogen auf Pd) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Lösung und 4,69 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken.

35

Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 23 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

- 5 Nach dem zweiten Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 0,04 g einer 41,81 %igen (bezogen auf Au) HAuCl_4 -Lösung und 5,27 g Wasser imprägniert.
- 10 Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf die Träger einwirken. Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 20 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.
- 15 Nach dem dritten Trocknen wurden die Träger mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens mit einer Lösung hergestellt aus 3,87 g einer 1,5 %igen (bezogen auf Au) KAuO_2 -Lösung und 1,63 g Wasser imprägniert. Nachdem die Lösung von den Formkörpern aufgenommen worden war, ließ man die Lösung noch 30 min auf
- 20 die Träger einwirken.
- Danach wurden die Träger für einen Zeitraum von 72 h bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet und die Edelmetallkomponenten mittels 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff bei einer
- 25 Temperatur von 350 °C für einen Zeitraum von 5 h reduziert.
- Die Edelmetallschale der so hergestellten Schalenkatalysatoren weist eine Dicke von im Mittel 247 μm auf. Der Pd-Gehalt der mit Edelmetall beladenen Träger beträgt 1,08 Gew.-% und der
- 30 Au-Gehalt 0,8 Gew.-% (mittels ICP bestimmt).

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, der einen Katalysatorträger-Formkörper mit einer äußeren Schale umfasst, in welcher metallisches Pd und/oder Au enthalten ist, umfassend die Schritte des

10

a) Bereitstellens eines porösen Katalysatorträger-Formkörpers;

15

b) Bereitstellens einer ersten Lösung, in welcher eine Pd- und/oder eine Au-Vorläuferverbindung enthalten ist;

20

c) Bereitstellens einer zweiten Lösung, in welcher eine Pd- und/oder eine Au-Vorläuferverbindung enthalten ist, wobei die erste Lösung eine Ausfällung der Edelmetallkomponente/n der zweiten Lösung und die zweite Lösung eine Ausfällung der Edelmetallkomponente/n der ersten Lösung bewirkt;

25

d) Beladens des Katalysatorträger-Formkörpers mit der ersten und mit der zweiten Lösung;

30

e) Überföhrens der auf dem Katalysatorträger-Formkörper ausgefällten Edelmetallkomponente/n in die metallische Form.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Lösung sauer und die zweite Lösung basisch ist oder dass die erste Lösung basisch und die zweite Lösung sauer ist.

35

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Lösung die Lösung einer

5 sauren/saurer Edelmetall-Vorläuferverbindung/en und die
zweite Lösung die Lösung einer basischen/basischer
Edelmetall-Vorläuferverbindung/en ist oder dass die erste
Lösung die Lösung einer basischen/basischer Edelmetall-
Vorläuferverbindung/en und die zweite Lösung die Lösung
10 einer sauren/saurer Edelmetall-Vorläuferverbindung/en ist.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass die Pd-Vorläuferverbindung ausgewählt
ist aus der Gruppe bestehend aus $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$,
15 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$, H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HPO}_4)$,
 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, Pd(NH₃)₄-Oxalat, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$,
 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$,
 $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , K_2PdCl_4 und Na_2PdCl_4 .

20 5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass die Au-Vorläuferverbindung ausgewählt
ist aus der Gruppe bestehend aus KAuO_2 , HAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{NO}_2)_4$,
 $\text{NaAu}(\text{NO}_2)_4$, AuCl_3 , NaAuCl_4 , KAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$,
 NaAuO_2 , NMe_4AuO_2 , RbAuO_2 , CsAuO_2 , $\text{NaAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$,
25 $\text{RbAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{CsAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{NMe}_4\text{Au}(\text{OAc})_3\text{OH}$ und $\text{Au}(\text{OAc})_3$.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger mit der ersten
und mit der zweiten Lösung beladen wird, indem der
30 Katalysatorträger mit der ersten und mit der zweiten Lösung
getränkt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger mit der ersten
und mit der zweiten Lösung beladen wird, indem der
35 Katalysatorträger mit der ersten und mit der zweiten Lösung
besprüht wird.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die
erste und die zweite Lösung auf ein Wirbelbett oder ein
Fließbett von Katalysatorträgern aufgesprüht werden,
vorzugsweise auf ein Fließbett von Katalysatorträgern.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die
Katalysatorträger in dem Fließbett elliptisch oder toroidal
umlaufen, vorzugsweise toroidal.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,
dass die erste und die zweite Lösung auf erwärmte
Katalysatorträger aufgesprüht werden.
- 20 11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger als Kugel,
Zylinder, Lochzylinder, Trilobus, Ring, Stern oder als
Strang, vorzugsweise als Rippstrang oder Sternstrang,
ausgebildet ist, vorzugsweise als Kugel.
- 25 12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger als Kugel mit
einem Durchmesser von größer als 2 mm ausgebildet ist,
vorzugsweise mit einem Durchmesser von größer als 3 mm und
bevorzugt mit einem Durchmesser von größer als 4 mm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/004334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/44 B01J23/52 B01J23/66 B01J37/02 B01J37/03
C07C67/055
ADD. B01J35/02 B01J35/10

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)

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/62632 A (CELANESE INT CORP [US]) 9 December 1999 (1999-12-09)	1-6, 11, 12
Y	page 2, line 29 - page 3, line 9 page 5, line 5 - line 14 claims 11, 22, 33	7-10
X	US 6 015 769 A (WANG TAO [US]) 18 January 2000 (2000-01-18)	1-6, 11, 12
Y	claims 21-25; example 13	7-10
X	WO 2005/061107 A (CELANESE INT CORP [US]; WANG TAO [US]; WADE LESLIE E [US]; WONG VICTOR) 7 July 2005 (2005-07-07)	1-12
Y	paragraphs [0037], [0048], [0066], [0068], [0072], [0080]; examples 7, 14, 15	7-10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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

20 August 2008

Date of mailing of the international search report

29/08/2008

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

Besselmann, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/004334

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 86 021 B (KNAPSACK AG)	1-6, 11,
	2 January 1969 (1969-01-02)	12
Y	examples 1, 5-9	7-10
	column 2, line 55 - line 57	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/004334

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9962632	A	09-12-1999	AT 272443 T 15-08-2004
			AU 753815 B2 31-10-2002
			AU 4085299 A 20-12-1999
			BR 9910750 A 13-02-2001
			CA 2333097 A1 09-12-1999
			CN 1304331 A 18-07-2001
			CZ 20004503 A3 15-08-2001
			DE 69919169 D1 09-09-2004
			DE 69919169 T2 08-09-2005
			EP 1091802 A1 18-04-2001
			ES 2226388 T3 16-03-2005
			HU 0102638 A2 28-11-2001
			ID 26891 A 15-02-2001
			JP 2002516747 T 11-06-2002
			NO 20006120 A 01-12-2000
			NZ 508272 A 29-08-2003
			PL 344585 A1 05-11-2001
			RU 2216401 C2 20-11-2003
			SK 18242000 A3 06-08-2001
			TR 200003584 T2 21-06-2001
			TW 476667 B 21-02-2002
			UA 69410 C2 15-03-2001
			US 6350900 B1 26-02-2002
			US 2002013220 A1 31-01-2002
			ZA 200006639 A 15-11-2001
US 6015769	A	18-01-2000	AT 283112 T 15-12-2004
			AU 745881 B2 11-04-2002
			AU 4199099 A 20-12-1999
			BR 9910837 A 13-02-2001
			CA 2333376 A1 09-12-1999
			CN 1304333 A 18-07-2001
			CZ 20004504 A3 15-08-2001
			DE 69922197 D1 30-12-2004
			DE 69922197 T2 01-12-2005
			EP 1091803 A1 18-04-2001
			ES 2233053 T3 01-06-2005
			HU 0102513 A2 28-11-2001
			ID 27046 A 22-02-2001
			JP 2002516749 T 11-06-2002
			NO 20006121 A 01-12-2000
			NZ 508274 A 28-08-2002
			PL 344584 A1 05-11-2001
			RU 2214307 C2 20-10-2003
			SK 18262000 A3 10-07-2001
			TR 200003582 T2 21-06-2001
			TW 408035 B 11-10-2000
			UA 68378 C2 15-03-2001
			WO 9962634 A1 09-12-1999
			ZA 200006641 A 15-11-2001
WO 2005061107	A	07-07-2005	AU 2004305515 A1 07-07-2005
			BR PI0417185 A 06-03-2007
			CA 2547187 A1 07-07-2005
			CN 1894035 A 10-01-2007
			EP 1694436 A1 30-08-2006
			JP 2007514543 T 07-06-2007
			KR 20060103514 A 02-10-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/004334

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1286021	B	02-01-1969	AT
			280980 B
			11-05-1970
			BE
			713883 A
			18-10-1968
			CH
			511790 A
			31-08-1971
			DE
			1301306 B
			21-08-1969
			ES
			352804 A1
			01-10-1969
			FR
			1560863 A
			21-03-1969
			GB
			1188777 A
			22-04-1970
			JP
			50034532 B
			10-11-1975
			NL
			6805406 A
			21-10-1968
			SE
			355351 B
			16-04-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004334

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J23/44 B01J23/52 B01J23/66 B01J37/02 B01J37/03
C07C67/055
ADD. B01J35/02 B01J35/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/62632 A (CELANESE INT CORP [US]) 9. Dezember 1999 (1999-12-09)	1-6, 11, 12
Y	Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 9 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 14 Ansprüche 11, 22, 33	7-10
X	US 6 015 769 A (WANG TAO [US]) 18. Januar 2000 (2000-01-18)	1-6, 11, 12
Y	Ansprüche 21-25; Beispiel 13	7-10
X	WO 2005/061107 A (CELANESE INT CORP [US]; WANG TAO [US]; WADE LESLIE E [US]; WONG VICTOR) 7. Juli 2005 (2005-07-07)	1-12
Y	Absätze [0037], [0048], [0066], [0068], [0072], [0080]; Beispiele 7, 14, 15	7-10
	----- -/-	

☒ 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
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. August 2008	29/08/2008
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 Besselmann, Sonja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 86 021 B (KNAPSACK AG)	1-6, 11,
	2. Januar 1969 (1969-01-02)	12
Y	Beispiele 1,5-9	7-10
	Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 57 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9962632 A	09-12-1999	AT 272443 T	15-08-2004
		AU 753815 B2	31-10-2002
		AU 4085299 A	20-12-1999
		BR 9910750 A	13-02-2001
		CA 2333097 A1	09-12-1999
		CN 1304331 A	18-07-2001
		CZ 20004503 A3	15-08-2001
		DE 69919169 D1	09-09-2004
		DE 69919169 T2	08-09-2005
		EP 1091802 A1	18-04-2001
		ES 2226388 T3	16-03-2005
		HU 0102638 A2	28-11-2001
		ID 26891 A	15-02-2001
		JP 2002516747 T	11-06-2002
		NO 20006120 A	01-12-2000
		NZ 508272 A	29-08-2003
		PL 344585 A1	05-11-2001
		RU 2216401 C2	20-11-2003
		SK 18242000 A3	06-08-2001
		TR 200003584 T2	21-06-2001
		TW 476667 B	21-02-2002
		UA 69410 C2	15-03-2001
		US 6350900 B1	26-02-2002
		US 2002013220 A1	31-01-2002
		ZA 200006639 A	15-11-2001
US 6015769 A	18-01-2000	AT 283112 T	15-12-2004
		AU 745881 B2	11-04-2002
		AU 4199099 A	20-12-1999
		BR 9910837 A	13-02-2001
		CA 2333376 A1	09-12-1999
		CN 1304333 A	18-07-2001
		CZ 20004504 A3	15-08-2001
		DE 69922197 D1	30-12-2004
		DE 69922197 T2	01-12-2005
		EP 1091803 A1	18-04-2001
		ES 2233053 T3	01-06-2005
		HU 0102513 A2	28-11-2001
		ID 27046 A	22-02-2001
		JP 2002516749 T	11-06-2002
		NO 20006121 A	01-12-2000
		NZ 508274 A	28-08-2002
		PL 344584 A1	05-11-2001
		RU 2214307 C2	20-10-2003
		SK 18262000 A3	10-07-2001
		TR 200003582 T2	21-06-2001
		TW 408035 B	11-10-2000
		UA 68378 C2	15-03-2001
WO 2005061107 A	07-07-2005	WO 9962634 A1	09-12-1999
		ZA 200006641 A	15-11-2001
		AU 2004305515 A1	07-07-2005
		BR PI0417185 A	06-03-2007
		CA 2547187 A1	07-07-2005
		CN 1894035 A	10-01-2007
		EP 1694436 A1	30-08-2006
		JP 2007514543 T	07-06-2007
		KR 20060103514 A	02-10-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1286021	B	02-01-1969	AT	280980 B		11-05-1970
			BE	713883 A		18-10-1968
			CH	511790 A		31-08-1971
			DE	1301306 B		21-08-1969
			ES	352804 A1		01-10-1969
			FR	1560863 A		21-03-1969
			GB	1188777 A		22-04-1970
			JP	50034532 B		10-11-1975
			NL	6805406 A		21-10-1968
			SE	355351 B		16-04-1973