

(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
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/87479 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 23/52, (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
31/02, C07D 301/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05072 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2001 (04.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 23 717.7 17. Mai 2000 (17.05.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(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).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WEISBECK, Markus [DE/DE]; Damaschkestr. 3, 51067 Köln (DE). WEGENER, Gerhard [DE/DE]; Händelstr. 14, 40822 Mettmann (DE). ARLT, Wolfgang [DE/DE]; Marderweg 33, 42929 Wermelskirchen (DE). PUPPE, Lothar [DE/DE]; Am Weiher 10a, 51399 Burscheid (DE).

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.

(54) Title: SHAPED BODY CONTAINING ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS, THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME FOR SELECTIVELY OXIDIZING HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER ENTHALTEND ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALEN, SEINE HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR SELEKTIVEN OXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to shaped bodies containing organic-inorganic hybrid material in addition to gold and/or silver particles, to a method for the production thereof and to the use of the same as catalysts. The shaped-body catalysts are characterized by a longer service life than the original powder catalysts, in addition to a high selectivity and productivity. The inventive shaped-body catalysts also enable pressure losses to be kept to a negligible level in technically sophisticated reactors, for example fixed-bed reactors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper, enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial sowie Gold- und/oder Silberpartikel, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysator. Die Formkörper-Katalysatoren zeigen bei hohen Selektivitäten und Produktivitäten längere Katalysatorstandzeiten als die ursprünglichen Pulverkatalysatoren. Die erfindungsgemäßen Formkörper-Katalysatoren ermöglichen weiterhin die Realisierung von sehr geringen Druckverlusten in technisch relevanten Reaktoren wie z. B. Festbettreaktoren.



WO 01/87479 A1

FORMKÖRPER ENTHALTEND ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALEN, SEINE
HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR SELEKTIVEN OXIDATION VON
KOHLENWASSERSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper, enthaltend organisch-anorganisches
5 Hybridmaterial sowie Gold- und/oder Silberpartikel, ein Verfahren zu deren Herstel-
lung sowie deren Verwendung als Katalysator. Die Formkörper-Katalysatoren zeigen
bei hohen Selektivitäten und Produktivitäten längere Katalysatorstandzeiten als die
ursprünglichen Pulverkatalysatoren. Die erfindungsgemäßen Formkörper-Katalysa-
toren ermöglichen weiterhin die Realisierung von sehr geringen Druckverlusten in
10 technisch relevanten Reaktoren wie z.B. Festbettreaktoren.

Gold- und Titanhaltige Pulverkatalysatoren sind u. a. aus den Patenten US-A-5 623
090, WO-98/00415-A1, WO-98/00414-A1, EP-A1-0 827 779, DE-A1-199 18 431
und WO-99/43431-A1 bekannt. Jedoch werden organisch-anorganische Hybrid-
15 materialien nicht offenbart.

Aus den älteren Anmeldungen DE-19 959 525 und DE-19 920 753 sind Pulver-
katalysatoren enthaltend organisch-anorganische Hybridmaterialien bekannt. Es wer-
den jedoch keine Formkörper offenbart.

20 Alle bisher publizierten Verfahren haben den Nachteil, dass die offenbarten
Katalysatoren mit der Zeit desaktivieren.

Rein anorganische Pulverkatalysatoren zeigen in der Regel bei Normaldruck typische
25 Halbwertszeiten von 0,5 bis max. 10-50 h. Temperatur- und/oder Druckerhöhung zur
Steigerung des Umsatzes verkürzen die Halbwertszeiten weiter. Alle diese Pulver-
katalysatoren, die durch Imprägnierung der rein anorganischen Silikatoberfläche mit
Titanprecursoren in Lösung und nachfolgender Goldbelegung durch Abscheidung-
Ausfällung (deposition-precipitation) und anschließender Calcinierung unter Luft-
30 atmosphäre erhaltenen Materialien können deshalb nicht in großtechnischen Anlagen
eingesetzt werden.

Die Katalysatoraktivität und die Katalysatorstandzeit werden wesentlich durch die Verwendung von Gold- und titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridträgermaterialien, wie in den älteren Anmeldungen DE-199 59 525 und DE-199 20 753 beschrieben, gesteigert. Katalysatoren auf Basis von organisch anorganischen Hybridmaterialien zeigen in Alkenoxidationsprozessen bei Normaldruck typische Halbwertszeiten von 500-2000 Stunden. Temperatur- und Druckerhöhung zur Steigerung des Umsatzes verkürzen die Halbwertszeiten nur wenig. Trotzdem lassen sich diese Pulverkatalysatoren nur schwierig in grosstechnischen Verfahren einsetzen, da sie bei technischen Verfahren unter Verwendung eines Festbettes extrem hohe Druckverluste, ausgeprägte Kanalbildung und Hot-spots zeigen.

Für technische Prozesse ist eine Entwicklung von Katalysatoren wünschenswert, die bei exzellenten Selektivitäten und hohen Produktivitäten technisch interessante Standzeiten erreichen. Weiterhin ist ein möglichst geringer Druckverlust über der Katalysatorschüttung wünschenswert.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Formkörper-Katalysatoren mit niedrigen Druckverlusten für technische Prozesse bereitzustellen, die analoge Selektivitäten und Produktivitäten wie die ursprünglichen Pulverkatalysatoren liefern.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung dieser hochaktiven Formkörper-Katalysatoren zu entwickeln.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein technologisch einfaches Gasphasenverfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit einem gasförmigen Oxidationsmittel an diesen Formkörper-Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, welches bei hohen Katalysatorproduktivitäten, sehr hohen Selektivitäten und technisch interessanten Katalysatorstandzeiten zu hohen Ausbeuten und geringen Kosten führt.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, einen alternativen Formkörper-Katalysator zur Direktoxidation von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen.

5 Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Nachteile der bekannten Pulverkatalysatoren wenigstens teilweise zu beseitigen.

Die Aufgaben werden gelöst durch Formkörper, enthaltend organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie Gold- und/oder Silberpartikel.

10 Organisch-anorganische Hybridmaterialien im Sinne der Erfindung sind organisch modifizierte Gläser, die bevorzugt in Sol-Gel-Prozessen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen meist niedermolekularer Verbindungen entstehen und im Netzwerk terminale und/oder verbrückende organische Gruppen und vorteilhaft freie Siliziumwasserstoffeinheiten enthalten und sind in DE-19 959 525 und DE-
15 19 920 753 beschrieben, die für US-amerikanische Praxis hiermit als Referenz in die Anmeldung aufgenommen werden.

Bevorzugt wird Titan- und Silizium- haltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial gegebenenfalls mit einem Anteil von freien Siliziumwasserstoffeinheiten.
20

Die Formkörper enthalten nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel auf einem organisch-anorganisches Hybridmaterial. Im katalytisch aktiven Zustand liegt Gold und/oder Silber häufig als elementares Metall (Analyse durch X-ray absorption spectroscopy) vor. Kleine Gold- und/oder Silberanteile können auch in einem
25 höheren Oxidationszustand wie in Edelmetallionen oder geladene Cluster vorliegen. Nach TEM-Aufnahmen zu urteilen liegt der größte Anteil des vorhandenen Goldes und/oder Silbers auf der Oberfläche des organisch-anorganischen Hybridmaterials vor. Es handelt sich um neutrale und/oder geladene Gold- und/oder Silbercluster im Nanometermaßstab. Bevorzugt besitzen die Goldpartikel einen Durchmesser im Bereich
30 von 0,3 bis 20 nm, bevorzugt 0,9 bis 10 nm und besonders bevorzugt 1,0 bis

9 nm. Bevorzugt besitzen die Silberpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 nm, bevorzugt 0,5 bis 40 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 20 nm.

5 Die Goldkonzentration im Pulverkatalysator (wird später in Formkörper überführt) sollte im Bereich von 0,001 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,009 bis 1,0 Gew.-% Gold betragen.

10 Die Silberkonzentration sollte im Bereich von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% Silber betragen.

Aus ökonomischen Gründen sollte der Edelmetallgehalt die minimal notwendige Menge zur Erlangung höchster Katalysatoraktivität betragen.

15 Die Erzeugung der Edelmetallpartikel auf dem organisch-anorganischen Hybridmaterial ist nicht auf eine Methode beschränkt. Zur Generierung von Gold- und/oder Silberpartikeln seien hier einige Beispielf Verfahren wie Abscheidung-Ausfällung (Deposition-Precipitation) wie in EP-B-0 709 360 auf S. 3, Z. 38 ff. beschrieben, Imprägnierung in Lösung, Incipient-wetness, Kolloid-Verfahren, Sputtern, CVD, PVD genannt. Es ist ebenfalls möglich, Vorläuferverbindungen der Edelmetalle oder
20 Kolloide direkt in einen Sol-Gel-Prozeß zu integrieren. Nach Trocknung und Temperung der edelmetallhaltigen Gele werden ebenfalls nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel erhalten.

25 Unter Incipient-wetness wird die Zugabe einer Lösung enthaltend lösliche Gold- und/oder Silberverbindungen zum Oxid- haltigen Trägermaterial verstanden, wobei das Volumen der Lösung auf dem Träger kleiner, gleich oder wenig größer als das Porenvolumen des Trägers ist. Somit bleibt der Träger makroskopisch weitgehend trocken. Als Lösungsmittel für Incipient Wetness können alle Lösungsmittel verwendet werden, in denen die Edelmetallverläufer löslich sind, wie Wasser, Alkohole,
30 Ether, Ester, Ketone halogenierte Kohlenwasserstoffe usw.

Bevorzugt werden nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel nach den Methoden Incipient Wetness und Imprägnierung erzeugt.

5 Das pulverförmige organisch-anorganische Hybridmaterial kann vor und/oder nach der Edelmetallbelegung durch thermische Behandlung im Bereich von 100-1200°C in verschiedenen Atmosphären und/oder Gasströmen wie Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid weiter aktiviert werden.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform gelingt die thermische Aktivierung bei 120 bis 600°C in Luft oder in sauerstoffhaltigen Gasen wie Sauerstoff, oder Sauerstoff-Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon.

15 Bevorzugt erfolgt die thermische Aktivierung jedoch im Bereich von 120 bis 1200°C unter Inertgasatmosphären bzw. -strömen wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen und/oder Methan oder Kombinationen davon.

20 Besonders bevorzugt ist die Aktivierung der im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen edelmetallhaltigen Zusammensetzungen unter Inertgasen im Bereich von 150 bis 600°C.

25 Es kann aber auch vorteilhaft sein, die edelmetallfreien Trägermaterialien bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 1200°C thermisch zu behandeln, diese dann mit Edelmetall zu belegen und anschließend erneut bei 150 bis 600°C thermisch nachzubehandeln. Je nach gewählter Aktivierungstemperatur verändern chemische Prozesse die Struktur der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. So können z.B. die organisch-anorganischen Hybridzusammensetzungen nach der thermischen Behandlung Siliziumoxycarbideinheiten enthalten. Die thermisch aktivierten Zusammensetzungen zeigen häufig eine signifikant höhere katalytische Aktivität und eine verlängerte Standzeit im Vergleich zu bekannten Katalysatoren.

30

Die katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien, die anschließend zu Formkörpern verarbeitet werden, enthalten, bezogen auf Siliziumoxid als Basiskomponente, zwischen 0,1 und 20 Mol-% Titan, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Mol-%, besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 7 mol.%. Das Titan liegt in oxidischer Form vor und ist bevorzugt chemisch über Si-O-Ti-Bindungen in das Siliziumoxid-Gitter eingebaut oder angebunden. Die Titan-Spezies liegt hauptsächlich als isolierte Ti(IV)-Spezies vor. In einigen Fällen konnten auch Ti^{3+} -Spezies nachgewiesen werden; die Ti^{3+} -Spezies werden vermutlich durch die SiO_x -Trägermatrix stabilisiert. Aktive Katalysatoren dieser Art weisen nur sehr untergeordnet Ti-O-Ti-Domänen auf.

Ohne hieran gebunden sein zu wollen, nehmen wir an, dass in aktiven Katalysatoren auf Basis von organisch-anorganischen Hybridmaterialien Titan über Heterosiloxanbindungen an Silicium gebunden ist.

Neben Titan können weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, aus der Gruppe 5 des Periodensystems nach IUPAC (1985), wie Vanadium, Niob und Tantal, bevorzugt Tantal und Niob, der Gruppe 6, bevorzugt Molybdän und Wolfram, der Gruppe 3, bevorzugt Yttrium, der Gruppe 4, bevorzugt Zirkon, der Gruppe 8, bevorzugt Eisen, der Gruppe 9, bevorzugt Iridium, der Gruppe 12, bevorzugt Zink, der Gruppe 15, bevorzugt Antimon, der Gruppe 13, bevorzugt Aluminium, Bor, Thallium und Metalle der Gruppe 14, bevorzugt Germanium, enthalten sein.

Diese Promotoren liegen vorteilhaft zum größten Teil homogen, d.h. mit relativ geringer Domänenbildung, vor. Die eingebauten Promotoren „M“ liegen in den organisch-anorganischen Hybridmaterialien in der Regel dispers vor. Die chemische Zusammensetzung dieser Materialien läßt sich über weite Bereiche variieren. Der Anteil des Promotorelementes liegt bezogen auf Siliziumoxid im Bereich von 0-10 Mol-%, bevorzugt bei 0-3 Mol-%. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Promotoren eingesetzt werden. Die Promotoren werden bevorzugt in Form von im jeweiligen Lösungsmittel löslichen Promotor-Vorläuferverbindungen, wie

Promotorsalzen und/oder Promotor-organischen Verbindungen, und/oder Promotor-organisch-anorganischen Verbindungen eingesetzt.

5 Diese Promotoren können sowohl die katalytische Aktivität der organisch-anorganischen Hybridmaterialien als auch die Standzeit der organisch-anorganischen Hybridmaterialien bei katalytischen Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen erhöhen.

10 Werden diese Promotoren in organisch-anorganischen Hybridmaterialien ein- bzw. angebaut, die keine Titanoxid-Spezies enthalten, werden nach thermischer Aktivierung Zusammensetzungen erhalten, die keine oder eine deutlich geringere katalytische Aktivität als die Titan-haltigen Systeme aufweisen.

15 Die Titan-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien werden üblicherweise sowohl durch Imprägnieren einer organisch-anorganischen Siliziumoxidmatrix mit einer Titanoxidvorläuferverbindung oder bevorzugt über Sol-Gel-Prozesse hergestellt. Die Sol-Gel-Präparation geschieht beispielsweise durch Mischen geeigneter, meist niedermolekularer Verbindungen in einem Lösungsmittel, wonach durch Zugabe von Wasser und gegebenenfalls Katalysatoren (z.B. Säuren, Basen und/oder
20 metallorganische Verbindungen und/oder Elektrolyten) die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion eingeleitet wird. Die Durchführung solcher Sol-Gel-Prozesse ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Wir verweisen auf L.C. Klein, Ann. Rev. Mar. Sci., 15 (1985) 227 und S. J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini and G.E.E. Garses, Adv. Colloid Interface Sci., 5 (1976) 245.

25 Überraschend haben wir gefunden, daß sich die Katalysatorstandzeit deutlich verlängert, wenn die pulverförmigen katalytisch aktiven Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien in Formkörper wie Extrudate, Granulate, Pellets usw. überführt werden. Nach Überführung der Zusammensetzungen in Formkörper konnte die Desaktivierungstendenz um den Faktor 2-3 vermindert werden.
30

Für ein Gasphasenverfahren ist die Haftung der Aktivkomponente auf den Träger zwar wichtig, jedoch sind die Kräfte, die bei einem Gasphasenverfahren auf die geträgerte Schicht einwirken, weniger abrasiv als zum Beispiel bei einem Flüssigphasenverfahren. Insbesondere die stete Anwesenheit von Flüssigkeit bzw. Lösungsmittel kann zur Destabilisierung der Verankerung von Aktivmasse auf dem inertem Träger führen. Trotzdem muß der Formkörper-Katalysator für ein großtechnisches Gasphasenverfahren zur Aufrechterhaltung eines geringen Druckverlustes eine gute mechanische Stabilität besitzen, damit er ohne Bruchgefahr in die doch teilweise viele Meter hohen Reaktoren gefüllt werden kann.

10

Formkörper auf Basis von pulverförmigen katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel sind noch nicht beschrieben.

15

Bezüglich der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper verwendbaren pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterialien existieren keine besonderen Einschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen. Insbesondere sind die in DE-19 959 525 und DE-19 920 753 offenbarten pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterialien geeignet.

20

Die pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterialien können prinzipiell nach allen bekannten Methoden zu Formkörpern verarbeitet werden, wie Agglomeration durch Sprühtrocknung, Wirbelschichttrocknung, Sprühgranulierung, Extrudate, Granulate, Tabletten, usw.

25

Im Hinblick auf eine hohe mechanische Festigkeit werden Extrudate und Granulate bevorzugt, insbesondere wenn es sich bei dem pulverförmigen katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterial um ein hydrophobes Material handelt. Solche hydrophoben Hybridmaterialien lassen sich aufgrund von

30

fehlenden polaren Vernetzungsgruppen auch in Gegenwart von üblichen Zusätzen wie Graphit nicht zu Tabletten verpressen.

5 Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Formkörper ist dadurch gekennzeichnet, dass Gold- und/oder Silberhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial mit einem Metalloxidsol und/oder Metallsäureester versetzt und, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels, eines Füllstoffes und gegebenenfalls eines Alkali- und/oder Erdalkalisilikates nach mischen und verdichten mit einem Formwerkzeug zu Formkörper überführt wird. Dieses Verfahren stellt einen weiteren
10 Gegenstand der Erfindung dar.

In der Regel werden die pulverförmigen katalytisch aktiven Gold- und/oder Silberhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit einem oder mehreren geeigneten Bindemitteln wie Metalloxidsolen oder Metallsäureestern, und einer Flüssigkeit, wie Wasser und/oder Alkohol und/oder Metalloxidsole, angeteigt, der Teig in
15 einer Misch-/Knetvorrichtung gemischt und z.B. in einem Extruder verdichtet und anschließend die daraus resultierende plastische Masse, vorteilhaft unter Verwendung einer Strangpresse oder eines Extruders, verformt. Die resultierenden Formkörper werden üblicherweise anschließend getrocknet. Es kann vorteilhaft sein, unter
20 kondensationsfördernden Atmosphären wie Ammoniakatmosphäre zu trocknen.

Weiterhin erfolgt in der Regel eine Temperung, bzw. Kalzinierung bei im Bereich von 200-600°C. Bevorzugt erfolgt eine Temperung unter Inertgasatmosphäre wie Stickstoff, Wasserstoff, Edelgase oder Kombinationen davon im Temperaturbereich
25 von 200-450°C.

Es kann vorteilhaft sein, das obige Verfahren in Anwesenheit eines oder mehrerer Füllstoffe und/oder einem oder mehreren Detergenzien und/oder organischen viskositätssteigernden Verbindungen durchzuführen.

30

Es kann weiterhin vorteilhaft sein, die plastische Masse mit einem oder mehreren Abbindern, wie Alkalisilikatlösung, zu versetzen.

Prinzipiell ist die Wahl der Bindemittel nicht eingeschränkt. Bindemittel auf Basis
5 der Oxide, amorph oder kristallin, von Silizium, Titan, Zirkon, Aluminium, Bor, oder
Gemische davon und/oder Tonmineralien wie Montmorillonite, Kaoline usw.
und/oder Metallsäureester und/oder vernetzungsfähige Polysilane werden bevor-
zugt. Vorzugsweise werden als Bindemittel jedoch Metalloxidsole von Silizium,
Aluminium und Zirkon oder Metallsäureester wie Orthokieselsäureester, Tetra-
10 alkoxysilane, Alkyl(Aryl)-trialkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminate,
Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zugesetzt. Solche
Bindemittel sind in anderem Zusammenhang literaturbekannt: WO 99/29426-A1 be-
schreibt anorganische Verbindungen als Bindemittel, wie Titandioxid oder Titan-
dioxidhydrat (US-A-5 430 000), Aluminiumoxidhydrat (WO-94/29408-A1), Ge-
15 mische aus Silizium- und Aluminiumverbindungen (WO-94/13584-A1), Siliziumver-
bindungen (EP-A1-0 592 050), Tonmineralien (JP-A-03 037 156), Alkoxysilane (EP-
A1-0 102 544).

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten vorzugsweise bis zu 95 Gew.-%,
20 weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 85 Gew.-% und insbesondere im Bereich von
3 bis 80 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Form-
körpers, wobei sich der Gehalt an Bindemittel aus der Menge des entstehenden
Metalloxids ergibt.

25 Die Herstellung der erfindungsgemässen Formkörper kann auch durch wash-coating
eines Trägermaterials mit einer Suspension bestehend aus pulverförmigen Gold-
und/oder Silber-haltigen organischen-anorganischen Hybridmaterialien, Bindemittel,
Wasser und organischen Emulgatoren erfolgen, wie in JP 07 155 613, dergemäß
Zeolithe und Kieselöl in Wasser suspendiert und als wash-coat-Suspension auf
30 einen Cordierit-Monolithträger aufgebracht werden, beschrieben. Es kann in einigen

Fällen vorteilhaft sein, wie in JP 02 111 438 beschreiben, Aluminiumsol als Binder zu verwenden.

5 Es hat sich aber gezeigt, dass einige Bindemittel Nebenreaktionen hervorrufen und somit die Selektivität und Ausbeute bei der Oxidationsreaktion herabsenken können. So sollte ein zu hoher Anteil an Aluminium- haltigen Bindemitteln nicht verwendet werden.

10 Als Füllstoff kommen alle inerten Materialien in Frage. Bevorzugt werden anorganische und/oder organisch-anorganische Metalloxide wie Siliziumoxide, Alkyl- oder Aryl-siliziumsesequioxide, Titanoxide, Zirkonoxide oder Gemische davon. Faserartige Füllstoffe wie Glasfaser, Cellulosefaser sind genauso geeignet, wie Inertkomponenten wie Graphit, Talk, Ruß, Koks, usw.

15 Bei der Herstellung der Formkörper wird eine Flüssigkeit zum Anteigen der Masse verwendet. Bevorzugt werden wäßrige und/oder alkoholische Metalloxisole, und/oder Wasser, und/oder Alkohole.

20 Zur Herstellung einer homogenen Suspension von pulverförmigen katalytisch aktiven edelmetallhaltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien zum Einsatz im Formgebungsverfahren, insbesondere bei hydrophoben Hybridmaterialien oder oberflächenmodifizierte Materialien (Silylierung), kann es vorteilhaft sein, kleine Mengen an Detergenz beizumengen. Die Auswahl der Detergenzien ist nicht eingeschränkt, wie Natriumdodecylsulfonat, Falterol (Firma Falter Chemie, Krefeld) .

25 Als viskositätssteigernde inerte Substanzen werden vorteilhaft hydrophile Polymere, wie Cellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyacrylate, Polysiloxane, Polysilanole, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran, Johanniskernmehl usw. verwendet. Diese Substanzen fördern in erster Linie
30 die Bildung einer plastischen Masse während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschrittes durch Verbrücken der Primärpartikel und gewährleisten darüber

hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen können je nach Kalzinierungs- bzw. Temperungsbedingungen wieder aus dem Formkörper entfernt werden.

5 Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z.B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden.

10 Neben basischen Komponenten können auch saure Zusatzstoffe wie Carbonsäuren eingesetzt werden.

Basische- und/oder saure Zusatzstoffe (Abbinder) können zusätzlich die Vernetzungsreaktion des Binders mit der erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Zusammensetzung beschleunigen.

15 Zusätze, die sich bei der Temperung bzw. Kalzinierung gasförmig zersetzen, können zusätzlich die Porosität des Formkörpermaterials vorteilhaft beeinflussen.

20 Die Zugabereihenfolge der Bestandteile zur Herstellung der Formkörper ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend eventuell den Füllstoff und die viskositätssteigernde Substanz, gegebenenfalls den Zusatzstoff und zum Schluß die Mischung enthaltend eine Flüssigkeit wie Wasser und/oder Alkohol und/oder Metalloxidol und/oder Abbinder wie Alkalisilikatlösungen, als auch die Reihenfolge des Bindemittels, der viskositätssteigernden
25 Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

Die nach Homogenisierung erhaltene extrudierfähige plastische Masse kann prinzipiell in allen bekannten Knet und Verformungsvorrichtungen zu Formkörpern verarbeitet werden (z.B. beschrieben in Ullmanns Enzyklopadie der Technischen
30 Chemie, 4. Auflage, Bd. 2 S. 295 ff., 1972). Bevorzugt wird die Verformung durch eine Strangpresse oder durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu

Strängen mit einem Durchmesser von üblicher Weise im Bereich von 1 bis 10 mm, insbesondere von 2 bis 5 mm durchgeführt.

5 Nach Beendigung des Strangpressens oder Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen im Bereich von 25 bis 150°C bei Normaldruck oder Vakuum getrocknet.

10 Es kann auch günstig sein, die noch feuchten Formkörper vor der Trocknung in einer kondensationsfördernden Atmosphäre wie Ammoniak-Luft Gemische altern zu lassen.

Ein nachgeschaltetes Dipcoaten der Formkörper in Flüssigkeiten wie Metallsäureester, organisch modifizierte Metallsäureester und/oder basischen- bzw. sauren Flüssigkeiten kann die mechanische Stabilität oftmals deutlich verbessern (z. B. spin-coating Methode; Oun-Ho Park, Young-Joo Eo, Yoon-Ki Choi und Byeong soo Bae, Journal of Sol-Gel Science and Technology 16, 235-241 (1999)).

20 Als Dipcoating-Lösungen eignen sich Vernetzer-Flüssigkeiten wie anorganische und/oder organisch-anorganische- Metallsäureester, die eventuell vorhydrolysiert vorliegen, und/oder alkalische bzw. saure Flüssigkeiten.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können vorteilhaft durch thermische Behandlung bei im Bereich von 100-1000°C in verschiedenen Atmosphären wie Sauerstoff, Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid weiter aktiviert werden. 25 Bevorzugt ist eine thermische Aktivierung bei im Bereich von 150-500°C in sauerstoffhaltigen Gasen wie Luft, Sauerstoff, oder Sauerstoff-Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon oder unter Inertgasen bei im Bereich von 150-1000°C wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen oder Kombinationen davon. Besonders bevorzugt erfolgt die Aktivierung der Formkörper unter Inertgasen im Temperaturbereich von 200-600°C. 30

Alternativ zu den beschriebenen Formkörper-Verfahren (Überführung der pulverförmigen Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien in Formkörper unter Verwendung von u. a. Bindemitteln, Füllstoffen und Verformungsapparaten wie Strangpressen, Extrudaten usw.) ist es vorteilhaft, die nicht Edelmetall-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien durch Imprägnierung auf inerte Formkörper aufzuziehen und anschliessend das Edelmetall auf die imprägnierten Formkörper aufzubringen.

Dieses Imprägnierverfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass organisch-anorganisches Hybridmaterial ohne Edelmetallgehalt durch Imprägnierung direkt auf inerte Formkörper aufgebracht wird und anschliessend der Formkörper mit Gold- und oder Silberpartikel belegt wird, stellt einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

Die Imprägnierung kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Vorteilhaft werden inerte Formkörper, z. B. kommerzielle Systeme auf Basis der Oxide von Silizium, Zirkonium, Aluminium, Tonen usw. (Beispiele sind Aerosil- oder Ultrasil-Formkörper von Degussa, Pural-Formkörper von Condea oder Tonmineralien wie Montmorillonite und Kaoline), in einem ersten Schritt mit einem Titan-haltigen organisch-anorganischen Sol imprägniert, dann getrocknet und eventuell getempert.

Die nachfolgende Erzeugung der Edelmetallpartikel auf dem geträgerten organisch-anorganischen Hybridmaterial ist nicht auf eine Methode beschränkt. Zur Generierung von Gold- und/oder Silberpartikeln seien hier einige Beispielverfahren wie Imprägnierung in Lösung, Incipient-Wetness, Abscheidung-Ausfällung (Deposition-Precipitation) wie in EP-B-0 709 360 auf S. 3, Z. 38 ff. beschrieben, Kolloid-Verfahren, Sputtern, CVD, PVD genannt. Es ist ebenfalls möglich, die Vorläuferverbindungen der Edelmetalle direkt in das organisch-anorganische Sol zu integrieren. Nach Trocknung und Temperung der geträgerten edelmetallhaltigen Hybridmaterialien werden ebenfalls nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel erhalten.

Bevorzugt werden die essentiell notwendigen nanoskalige Gold- und/oder Silberpartikel nach der Methode Incipient-Wetness, oder Imprägnierung erzeugt.

5 Der so mit Gold- und/oder Silber- haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien belegte Formkörper wird vorteilhaft vor und/oder nach der Edelmetallbelegung durch thermische Behandlung bei im Bereich von 100-1000°C in verschiedenen Atmosphären wie Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid weiter aktiviert.

10

Bevorzugt ist eine thermische Aktivierung bei im Bereich von 150-400°C in sauerstoffhaltigen Gasen wie Luft, oder Sauerstoff-Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon oder unter Inertgasen bei im Bereich von 150-1000°C wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen oder Kombi-
15 nationen davon. Besonders bevorzugt erfolgt die Aktivierung der mit Aktivkomponenten getränkten Formkörper unter Inertgasen im Temperaturbereich von 200-600°C. Es kann aber auch vorteilhaft sein, die inerten Formkörper-Trägermaterialien bei Temperaturen im Bereich von 200-1000°C zu tempern bzw. zu kalzinieren und diese dann anschließend mit Titan-haltigen organisch-anorganischen Hybrid-
20 materialien und Edelmetall zu belegen.

Die Katalysatoraktivität und vor allem die Katalysatorstandzeit der erfindungsgemäßen Formkörper kann häufig durch Modifizieren der Oberfläche gesteigert werden.

25

Unter Modifizieren wird im Sinne der Erfindung insbesondere das Aufbringen von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen auf die Oberfläche der geträgerten Zusammensetzung ver-
standen, wobei die Gruppen kovalent oder koordinativ an die funktionellen Gruppen
30 (z.B. OH-Gruppen) auf der Oberfläche gebunden vorliegen. Allerdings ist auch jede

andere Oberflächenbehandlung ausdrücklich im Umfang der Erfindung eingeschlossen.

Die Modifizierung erfolgt bevorzugt mit siliziumorganischen und/oder fluorhaltigen siliziumorganischen bzw. organischen Verbindungen, wobei die siliziumorganischen Verbindungen bevorzugt sind.

Als siliziumorganische Verbindungen kommen alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel in Frage, wie organische Silane, organische Silylamine, organische Silylamide und deren Derivate, organische Silazane, organische Siloxane und andere siliziumorganische Verbindungen, die selbstverständlich auch in Kombination eingesetzt werden können. Ebenfalls sind unter siliziumorganischen Verbindungen ausdrücklich auch Verbindungen aus Silizium und teil- oder perfluorierten organischen Resten subsummiert.

Spezielle Beispiele organischer Silane sind Chlorotrimethylsilan, Dichlorodimethylsilan, Chlorobromdimethylsilan, Nitrotrimethylsilan, Chlortrimethylsilan, Ioddimethylbutylsilan, Chlordimethylphenylsilan, Chlordimethylsilan, Dimethyl-n-propylchlorsilan, Dimethylisopropylchlorsilan, t-Butyldimethylchlorsilan, Tripropylchlorsilan, Dimethyloctylchlorsilan, Tributylchlorsilan, Trihexylchlorosilan, Dimethylethylchlorsilan, Dimethyloctadecylchlorsilan, n-Butyldimethylchlorsilan, Brommethyldimethylchlorsilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, 3-Chlorpropyldimethylchlorsilan, Dimethoxymethylchlorsilan, Methylphenylchlorsilan, Triethoxychlorsilan, Dimethylphenylchlorsilan, Methylphenylvinylchlorsilan, Benzoyldimethylchlorsilan, Diphenylchlorsilan, Diphenylmethylchlorsilan, Diphenylvinylchlorsilan, Tribenzylchlorsilan und 3-Cyanopropyldimethylchlorsilan.

Spezielle Beispiele organischer Silylamine sind N-Trimethylsilyldiethylamin, Pentafluorphenyldimethylsilylamin inklusive N-Trimethylsilylimidazole, N-t-Butyldimethylsilylimidazol, N-Dimethylethylsilylimidazol, N-Dimethyl-n-propylsilylimidazol, N-Dimethylisopropylsilylimidazol, N-Trimethylsilyldimethylamin, N-Trimeth-

ylsilylpyrrol, N-Trimethylsilylpyrrolidin, N-Trimethylsilylpiperidin und 1-Cyanoethyl(diethylamino)dimethylsilan.

5 Spezielle Beispiele organischer Silylamide und ihrer Derivate sind N,O-Bistrimethylsilylacetamid, N,O-Bistrimethylsilyltrifluoracetamid, N-Trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylheptafluorbutyramid, N-(t-butyltrimethylsilyl)-N-trifluoracetamid und N,O-bis(diethylhydrosilyl)trifluoracetamid.

10 Spezielle Beispiele organischer Silazane sind Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan, 1,3-bis(Chlormethyl)tetramethyldisilazan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan und 1,3-Diphenyltetramethyldisilazan.

15 Beispiele anderer siliziumorganischer Verbindungen sind N-Methoxy-N,O-Bistrimethylsilyltrifluoracetamid, N-Methoxy-N,O-bistrimethylsilylcarbamate, N,O-Bistrimethylsilylsulfamat, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat und N,N'-Bistrimethylsilylurea.

20 Bevorzugte Silylierungsreagenzien sind Hexamethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan, N-Methyl-N-(Trimethylsilyl)-2,2,2-trifluoracetamid (MSTFA) und Trimethylchlorosilan.

25 Die erfindungsgemäßen Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien (Formkörper bzw. Pulver) können zusätzlich vor einer eventuellen Oberflächenmodifizierung mit basischen Lösungen wie alkoholisch-wässrige Ammoniaklösung behandelt werden. Bei den bevorzugten Gold- und/oder Silber-haltigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit Siliziumwasserstoffeinheiten führen die Verfahrensschritte Basenbehandlung, Trocknen, evtl. Tempern, Modifizieren, Tempern zu häufig signifikant längeren Katalysatorstandzeiten.

30

Die gegebenenfalls thermisch aktivierten (getemperten) erfindungsgemäßen Formkörper zeigen in Prozessen zur katalytischen Oxidation von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen häufig eine signifikant höhere katalytische Aktivität und eine eine um den Faktor 2-3verlängerte Standzeit im Vergleich zu bisher be-

5 kannten Pulverkatalysatoren.

Daher stellt die Verwendung der erfindungsgemäßen Formkörper zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

10 Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff werden ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine oder Alkane verstanden, die auch Heteroatome wie N, O, P, S oder Halogene enthalten können. Die zu oxidierende organische Komponente kann azyklisch, monozyklisch, bityklisch oder polyzyklisch und kann monoolefinisch, diolefinisch oder polyolefinisch sein. Bei organischen Komponenten mit zwei oder

15 mehreren Doppelbindungen können die Doppelbindungen konjugiert und nichtkonjugiert vorliegen. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffe oxidiert, aus denen solche Oxidationsprodukte gebildet werden, deren Partialdruck niedrig genug liegt, um das Produkt ständig vom Katalysator zu entfernen. Bevorzugt sind ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoff-

20 atomen, insbesondere Ethen, Ethan, Propen, Propan, Isobutan, Isobutylen, 1-Buten, 2-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Penten, Pentan, 1-Hexen, 1-Hexan, Hexadien, Cyclohexen, Benzol.

Die Formkörper können hierbei in jeder beliebigen physikalischen Form für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, z.B. grobe Pulver, sphärische Partikel, Pellets, Extrudate, Granulate, Agglomerate durch Sprühtrocknung usw.

25

Eine bevorzugte Verwendung ist die Gasphasenreaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen in Gegenwart der Formkörper. Hierbei

30 werden selektiv aus Olefinen Epoxide, aus gesättigten sekundären Kohlenwasserstoffen Ketone und aus gesättigten tertiären Kohlenwasserstoffen Alkohole erhalten.

Die Katalysatorstandzeiten liegen in diesem Verfahren je nach verwendetem Edukt bei einigen Wochen, Monaten, oder länger.

5 Die molare Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in Bezug auf die Gesamt-
molzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas sowie
das relative molare Verhältnis der Komponenten kann in weiten Bereichen variiert
werden. Bevorzugt wird ein Überschuß von Kohlenwasserstoff, bezogen auf einge-
setzten Sauerstoff (auf molarer Basis) eingesetzt. Der Kohlenwasserstoffgehalt liegt
10 typischerweise größer 1 Mol-% und kleiner als 90 Mol-%. Bevorzugt werden
Kohlenwasserstoffgehalte im Bereich von 5 bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt im
Bereich von 10 bis 80 Mol-% eingesetzt.

Der Sauerstoff kann in verschiedenster Form eingesetzt werden, wie molekularer
Sauerstoff, Luft und Stickstoffoxid. Molekularer Sauerstoff wird bevorzugt.

15 Der molare Sauerstoffanteil, in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff,
Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas, kann in weiten Bereichen variiert
werden. Bevorzugt wird der Sauerstoff im molaren Unterschluß zum Kohlenwasser-
stoff eingesetzt. Bevorzugt werden im Bereich von 1-30 Mol%, besonders bevorzugt
20 5-25 mol% Sauerstoff eingesetzt.

In Abwesenheit von Wasserstoff zeigen die erfindungsgemäßen Formkörper nur sehr
geringe Aktivität und Selektivität. Bis 180°C ist in der Regel die Produktivität in Ab-
wesenheit von Wasserstoff gering, bei Temperaturen größer 200°C werden neben
25 Partialoxidationsprodukten größere Mengen Kohlendioxid gebildet.

Es kann jede bekannte Wasserstoffquelle genutzt werden, wie reiner Wasserstoff,
Synthesegas oder Wasserstoff aus Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Alko-
holen. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der Wasserstoff auch in
30 einem vorgeschalteten Reaktor in situ erzeugt werden, z.B. durch Dehydrierung von
Propan oder Isobutan oder Alkoholen wie z.B. Methanol oder Isobutanol. Der

Wasserstoff kann auch als Komplex-gebundene Spezies, z.B. Katalysator-Wasserstoffkomplex, in das Reaktionssystem eingeführt werden.

5 Der molare Wasserstoffanteil, in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas, kann in weiten Bereichen variiert werden. Typische Wasserstoffgehalte liegen bei größer als 0,1 Mol-%, bevorzugt bei im Bereich von 4-80 Mol-%, besonders bevorzugt bei im Bereich von 5-70 Mol-%.

10 Zu den essentiell notwendigen oben beschriebenen Eduktgasen kann optional auch ein Verdünnungsgas, wie Stickstoff, Helium, Argon, Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder ähnliche, sich überwiegend inert verhaltende Gase, eingesetzt werden. Auch Mischungen der beschriebenen Inertkomponenten können eingesetzt werden. Der Inertkomponentenzusatz ist zum Transport der freiwerdenden Wärme dieser exothermen Oxidationsreaktion und aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten günstig.

15 Wird der erfindungsgemäße Prozeß in der Gasphase durchgeführt, werden bevorzugt gasförmige Verdünnungskomponenten wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon, Methan und evtl. Wasserdampf und Kohlendioxid verwendet. Wasserdampf und Kohlendioxid sind zwar nicht völlig inert, bewirken aber bei sehr kleinen Konzentrationen (< 2 Vol.-%) einen positiven Effekt.

20 Bei Ausführung der Erfindung in der Flüssigphase wird zweckmäßigerweise eine oxidationsstabile und thermisch stabile inerte Flüssigkeit gewählt (z.B. Alkohole, Polyalkohole, Polyether, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silikonöle). Die erfindungsgemäßen Formkörper sind auch in der Flüssigphase zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen geeignet. Sowohl in Gegenwart von organischen Hydroperoxiden (R-OOH) werden z. B. Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt, als auch in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff werden Olefine in der

30

Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt.

Wir haben gefunden, dass die oben beschriebenen selektive Oxidationsreaktion eine große Katalysator-Struktursensitivität aufweist. Bei Vorliegen von nanodispersen Gold- und/oder Silberpartikeln im Formkörper wurde eine vorteilhafte Erhöhung der Produktivität zum selektiven Oxidationsprodukt beobachtet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich verfahrenstechnisch problemlos und kostengünstig im technischen Maßstab herstellen.

Die nach Monaten geringfügig desaktivierten Katalysatoren lassen sich häufig sowohl thermisch als auch durch Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohole, Wasser oder mit heißem Wasserdampf oder verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen (z.B. 3-10 %ige H₂O₂-Methanol-Lösung) wieder teilweise regenerieren.

Die charakteristischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden an Hand von Katalysatorpräparationen und katalytischen Testreaktion in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Es versteht sich von selbst, dass die Erfindung nicht auf die nachfolgenden Beispiele beschränkt ist.

Beispiele

Vorschrift zum Test der Formkörper (Testvorschrift)

5 Es wurde ein Metallrohrreaktor mit 10 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge eingesetzt, welcher mittels eines Ölthermostaten temperiert wurde. Der Reaktor wurde mit einem Satz von vier Massendurchflußregler (Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) mit Eduktgasen versorgt. Zur Reaktion wurden x g Formkörper (enthaltend 500 mg pulverförmige katalytisch aktive organisch-anorganische Hybridmaterialien) bei 160°C und Normaldruck vorgelegt. Die Eduktgase wurden 10 von oben in den Reaktor eindosiert. Die Standardkatalysatorbelastung lag bei 3 l Gas/(g Zusammensetzung*h). Als „Standardkohlenwasserstoff“ wurde Propen beispielhaft ausgewählt.

15 Zur Durchführung der Oxidationsreaktionen wurde ein Gasstrom, nachfolgend immer als Standard-Gaszusammensetzung bezeichnet, ausgewählt:

$H_2/O_2/C_3H_6$: 60/10/30 Vol.-%.

20 Die Reaktionsgase wurden gaschromatographisch quantitativ analysiert. Die gaschromatographische Auftrennung der einzelnen Reaktionsprodukte erfolgte durch eine kombinierte FID/WLD-Methode, bei der drei Kapillarsäulen durchlaufen werden:

25 FID: HP-Innowax, 0,32 mm Innendurchmesser, 60 m lang, 0,25 µm Schichtdicke.

WLD: Hintereinanderschaltung von

HP-Plot Q, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 20 µm Schichtdicke

HP-Plot Molsieve 5 A, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 12 µm Schichtdicke.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines pulverförmigen katalytisch aktiven organisch-anorganischen Hybridmaterials, bestehend aus einem Silizium- und Titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwasserstoffeinheiten, welches mit Goldteilchen (0,04 Gew.-%) über Incipient-Wetness belegt wurde.

10,1 g Methyltrimethoxysilan (74,1 mmol) und 15 g Ethanol (p.A.) wurden mit 1,9 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden 5,6 g Triethoxysilan (34,1 mmol) zugegeben, die Mischung weitere 20 Minuten gerührt, anschließend 1,46 g Tetrabutoxytitan (4,3 mmol) zugegeben, erneut 60 Minuten gerührt, unter Rühren mit einer Mischung von 1,23 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und schließlich stehengelassen. Der Ansatz erreicht nach ca. 7 min den Gelpunkt. Nach einer Alterungszeit von 12 h wurde das Gel zerkleinert, zwei mal mit je 50 ml Hexan gewaschen, 2 h bei RT und 8 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet.

2,69 g getrocknetes Sol-Gel-Material wurde mit 1,07 g einer 0,1 %igen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ in Methanol unter Rühren imprägniert (Incipient Wetness), bei RT im Luftstrom getrocknet, dann 8 h bei 120 °C unter Luft und anschließend 3 h bei 400°C unter Stickstoffatmosphäre getempert. Das so hergestellte katalytisch aktive organisch-anorganische Hybridmaterial enthält 0,04 Gew.-% Gold.

In Abänderung der Testvorschrift wurde 500 mg pulverförmiges katalytisch aktives organisch-anorganisches Hybridmaterial anstelle von Formkörpern als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 80 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 8 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 70 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Beispiel 2

Herstellung eines Formkörpers mit einem Gehalt von 56 Gew.-% edelmetallhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial

5

1,7 g organisch-anorganisches Hybridmaterial, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 2,6 g Siliziumdioxidsol (Levasil, Bayer, 300 m²/g, 30 Gew.-% SiO₂ in Wasser) und 0,37 g SiO₂-Pulver (Ultrasil VN3, Degussa) 2 h lang intensiv vermischt. Die erhaltene plastische Masse wurde mit 0,6 g Natriumsilicatlösung (Aldrich) versetzt, 5 min intensiv homogenisiert und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert. Der mechanisch stabile Formkörper mit hoher Seitendruckfestigkeit enthält 56 Gew.-% katalytisch aktives organisch-anorganisches Hybridmaterial.

10

15

Die getemperten Formkörper wurde in 2x2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

20

Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 80 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 9 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf

25

75 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Beispiel 3

Herstellung eines Formkörpers mit einem Gehalt von 56 Gew.-% edelmetallhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial

5

Herstellung eines Formkörpers analog Beispiel 2, aber es wurde Aerosil 200 (Degussa, pyrogenes SiO₂) anstelle von Ultrasil VN 3 (Degussa, Fällungs-Silicagel) als SiO₂-Pulver verwendet.

10

Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 80 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 74 mg

15

PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Vergleichsbeispiel 1:

20

Herstellung eines pulverförmigen, rein anorganischen Katalysatormaterials gemäß EP-A1-0 827 771

25

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines pulverförmigen hydrophilen, rein anorganischen Katalysatorträgers analog EP-A1-0 827 771, bestehend aus den Oxiden von Silizium und Titan, welcher mit Goldteilchen durch deposition-precipitation belegt wird. Der Titan-haltige anorganische Katalysatorträger wird durch Imprägnierung von pyrogenem, rein anorganischen Silica mit Titanylacetyl-acetonat erhalten.

30 g Aerosil 200 (pyrogenes Siliciumdioxid, Degussa, 200 m²/g) werden in 250 ml trockenem Methanol suspendiert, mit 0,98 g Titanylacetylacetonat (3,9 mmol, Firma Merck) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Rotationsverdampfer wird die Suspension zur Trockene eingengt, der Feststoff wird anschließend bei 130°C getrocknet und bei 600°C im Luftstrom für 3 h calciniert.

0,16 g Tetrachlorogoldsäure (0,4 mmol, Firma Merck) wird in 500 ml destilliertem Wasser gelöst, mit einer 2 n Natriumhydroxidlösung auf pH 8,8 eingestellt, auf 70°C erwärmt, mit 10 g von obigem titanhaltigen Silica versetzt und 1 h gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit 30 ml destilliertem Wasser gewaschen, bei 120°C 10 h getrocknet und 3 h bei 400°C an der Luft calciniert. Nach ICP-Analyse weist der Katalysator 0,45 Gew.-% Gold auf.

In Abänderung der Testvorschrift wurde 500 mg pulverförmiges, rein anorganischen Katalysatormaterial anstelle von Formkörpern als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Nach 20 min erreichte der Katalysator eine Katalysatorproduktivität von 6 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 4 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 2 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 2 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h). Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Beispiel 4

Herstellung eines Formkörpers enthaltend 56 Gew.-% rein anorganisches Katalysatormaterial gemäß Vergleichsbeispiel 1.

1,7 g rein anorganisches Katalysatormaterial, synthetisiert gemäß Vergleichsbeispiel 1, wurden mit 2,6 g Siliziumdioxidsol (Levasil, Bayer, 300 m²/g, 30 Gew.-% SiO₂ in Wasser) und 0,37 g SiO₂-Pulver (Ultrasil VN3, Degussa) 2 h lang intensiv vermischt.

Die erhaltene plastische Masse wurde mit 0,6 g Natriumsilicatlösung (Aldrich) versetzt, 5 min intensiv homogenisiert und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert. Der getemperte Formkörper wurde in 2x2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 93 % nach 20 min eine Katalysatorproduktivität von 7 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 5 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 3 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 2 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) erreicht. Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Vergleichsbeispiel 2:

Herstellung eines pulverförmigen rein anorganischen Katalysatormaterials gemäß WO-98/00413-A1

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines pulverförmigen rein anorganischen kristallinen Titansilikalit-Katalysatorträgers (TS 1), bestehend aus den Gerüstoxiden von Silizium und Titan, welcher analog WO-98/00413-A1 mit Gold belegt wurde. Der TS 1-Katalysatorträger von der Firma Leuna wurde durch Hydrothermalsynthese erhalten. Das anorganische Si- und Ti-Gerüstsilikat weist eine MFI-Struktur auf (XRD) und mittels Raman-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Material keine kristallinen Titandioxidphasen enthält.

10,04 g TS 1 (Firma Leuna) werden analog WO 98/00413 in eine wäßrige Tetrachlorogoldsäurelösung (0,483 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser) suspendiert, der

pH-Wert mit 2 n Na_2CO_3 -Lösung auf pH 7,8 eingestellt, 1,97 g Magnesiumnitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n Na_2CO_3 -Lösung auf pH 7,8 eingestellt, 8 h gerührt, der Feststoff abfiltriert, 3 x mit je 150 ml H_2O gewaschen, 2 h bei 100°C getrocknet, innerhalb von 8 h auf 400°C aufgeheizt und 5 h bei 400°C gehalten. Der rein anorganische Katalysator enthält 0.95 Gew.-% Gold (ICP).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 93 % nach 20 min eine Katalysatorproduktivität von 8 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 6 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 5 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 4 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) erreicht. Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

15

Beispiel 5

Herstellung eines Formkörpers enthaltend 56 Gew.-% eines rein anorganischen Katalysatormaterials gemäß Vergleichsbeispiel 2

20

1,7 g rein anorganisches Katalysatormaterial, synthetisiert gemäß Vergleichsbeispiel 2, wurden mit 2,6 g Siliziumdioxidsol (Levasil, Bayer, $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 30 Gew.-% SiO_2 in Wasser) und 0,37 g SiO_2 -Pulver (Ultrasil VN3, Degussa) 2 h lang intensiv vermischt. Die erhaltene plastische Masse wurde mit 0,6 g Natriumsilicatlösung (Aldrich) versetzt, 5 min intensiv homogenisiert und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120°C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C getempert. Der getemperte Formkörper wurde in 2x2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

30

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 93 % nach 20 min eine Katalysatorproduktivität von 9 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 100 min eine Katalysatorproduktivität von 7 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h), nach 4 h eine Katalysatorproduktivität von 6 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) und nach 50 h eine Katalysatorproduktivität von 5 mg PO/(g rein anorganisches Katalysatormaterial x h) erreicht. Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Beispiel 6

10

Herstellung eines Formkörpers enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial

2 g organisch-anorganisches Hybridmaterial, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 1,3 g Tetramethoxysilan 2 h lang intensiv vermischt. Anschließend wurden 0,24 g Methylcellulose zugegeben und zu einer plastischen Masse homogenisiert. Die erhaltene plastische Masse wurde weiter 1 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so hergestellten Stränge wurden zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 120 °C getrocknet und anschließend 4 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400 °C getempert.

20

Der getemperte Formkörper wurde in 2x2 mm Stränge verarbeitet und als Katalysator in der Gasphasen-Epoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff verwendet.

25 Gemäß der Testvorschrift wurden 714 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 60 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 11 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 50 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

30

Beispiel 7

Herstellung eines Formkörpers enthaltend organisch-anorganisches Hybridmaterial

5

Herstellung eines Formkörpers analog Beispiel 6, aber es wurde der noch feuchte Formkörper in 0,1 n Natriumsilicat-Lösung 10 sec lang gedippt, anschließend analog Beispiel 6 getrocknet, getempert und als Katalysator eingesetzt.

10 Der mechanisch stabile Formkörper mit hoher Seitendruckfestigkeit enthält 70 Gew.-% katalytisch aktives organisch-anorganisches Hybridmaterial gemäß Beispiel 1.

15 Gemäß der Testvorschrift wurden 714 mg Formkörper (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 75 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 8 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 70 mg PO/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h)

20 ein.

Beispiel 8

Fixierung der katalytisch aktiven Spezies auf kommerziellen SiO₂-Formkörpern

25

Dieses Beispiel beschreibt die Fixierung der katalytisch aktiven Spezies auf kommerziellen Aerosil-200-Formkörpern (Degussa; 3 mm Kugeln) mit hoher mechanischer Stabilität. Die katalytisch aktiven Spezies bestehen aus einem Silizium- und Titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwasserstoffeinheiten, welches mit Goldteilchen über Incipient-Wetness belegt wurde.

30

3,1 g Methyltrimethoxysilan (22,8 mmol), 5,6 g Triethoxysilan (34,1 mmol) und 5 g Ethanol (p.A.) wurden mit 1,0 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 20 min gerührt. Anschließend wurden 1,08 g
5 Tetrabutoxytitan (3,4 mmol) zugegeben, die Mischung weitere 60 Minuten gerührt.

Die Aerosil-200 Formkörper (3 mm Kugeln) wurden mit der so hergestellten Lösung über Incipient Wetness getränkt. Die getränkten, aber makroskopisch trockenen Formkörper werden an Luft 8 h bei RT getrocknet, und anschließend 4 h bei 120°C
10 an Luft und 1 h bei 400 °C unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) getempert.

1,4 g getemperter Tränk-Formkörper wurde in einer Methanol/2 % wässrige Ammoniaklösung (80:20) suspendiert, 5 h bei Raumtemperatur stehengelassen, abdekantiert, 5 h bei 120°C getrocknet, in eine Mischung aus 20 ml Hexan und 0,4 g
15 Hexamethyldisilazan gegeben, 4 h bei 50°C gerührt, abdekantiert, 4 h bei 120°C getrocknet und 2 h bei 300°C getempert.

1,4 g getemperter und modifizierter Tränk-Formkörper wurde mit 0,5 g einer 0,1 %igen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ in Methanol imprägniert (Incipient Wetness),
20 bei RT an Luft getrocknet, und anschließend 8 h bei 120°C an Luft und 3 h bei 400°C unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) getempert. Die hergestellten katalytisch aktiven Formkörper werden in der Direktoxidation von Propen mit Sauerstoff und Wasserstoff als Katalysatoren eingesetzt.

25 In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 50 mg PO/(g katalytisch aktive Formkörper x h), welche nach 5 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 45 mg PO/(g katalytisch aktive Formkörper x h) ein.

Beispiel 9

Trans-2-buten wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt. Zur partiellen Oxidation von Trans-2-buten wird ein Formkörper-Katalysator analog Beispiel 2 verwendet.

Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Butenoxid-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 41 mg Butylenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 37 mg Butylenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Beispiel 10

Cyclohexen wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von Cyclohexen wird ein Katalysator analog Beispiel 1 verwendet. Cyclohexen wird mit Hilfe eines Verdampfers in die Gasphase gebracht.

Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Hexenoxid-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 35 mg Hexenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 32 mg Hexenoxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Beispiel 11

1,3-Butadien wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von 1,3-Butadien wird ein Formkörper-Katalysator analog Beispiel 2 verwendet.

Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Butenmonooxid-Selektivitäten von 85 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 17 mg Butenmonooxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 10 mg Butenmonooxid/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Beispiel 12

Propan wird anstelle von Propen als gesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt. Zur partiellen Oxidation von Propan wird ein Formkörper-Katalysator analog Beispiel 2 verwendet.

Gemäß der Testvorschrift wurden 890 mg Formkörper gemäß Beispiel 2 (enthält 500 mg organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au gemäß Beispiel 1) als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante Aceton-Selektivitäten von 75 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 15 mg Aceton/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h), welche nach 6 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 10 mg Aceton/(g organisch-anorganisches Hybridmaterial mit 0,04 Gew.-% Au x h) ein.

Patentansprüche

1. Formkörper enthaltend organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie Gold- und/oder Silberpartikel.
5
2. Formkörper nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien terminale und/oder verbrückende organische Gruppen enthalten.
- 10 3. Formkörper nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien Oxide von Silizium und Titan enthalten.
- 15 4. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt von Siliziumoxid als Trägermatrix von 1 bis 98 Gew.-% aufweisen.
- 20 5. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, aufweisen.
- 25 6. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die im Formträger enthaltenen aktiven Katalysatoren im Bereich von 0,001 bis 4 Gew.-% Gold enthalten.
- 30 7. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Goldpartikel einen Durchmesser < 10 nm aufweisen.
8. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien zusätzlich Siliziumwasserstoffeinheiten enthalten.

- 5 9. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganischen Hybridmaterialien vor oder nach der Edelmetallbelegung in der Flüssig- oder Gasphase mit wässrigen Basen behandelt werden.
- 10 10. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass deren Oberfläche mit Siliziumalkyl- und/oder Siliziumaryl-Verbindungen modifiziert wurde.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gold- und/oder Silberhaltiges organisch-anorganisches Hybridmaterial mit einem Metalloxidol und/oder Metallsäureester versetzt und, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels, eines Füllstoffes und eines Alkali- und/oder Erdalkalisilikates nach Mischen und Verdichten mit einem Formwerkzeug zu Formkörper überführt wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidol ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Siliziumoxidsolen, Aluminiumoxidsolen, Zirkoniumoxidsolen und Titanoxidsolen, jeweils in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln, und einem Gemisch aus zwei oder mehr Metalloxidsolen.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass der Metallsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Alkyl(Aryl)trialkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminat, Tetraalkoxyzirkonat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Gegenwart eines oder mehrerer organischen hydrophilen Polymere durchgeführt wird.
- 5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11-14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formwerkzeug eine Strangpresse oder Extruder ist.
16. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass organisch-anorganisches Hybridmaterial ohne Edelmetall-
10 gehalt durch Imprägnierung direkt auf inerte Formkörper aufgebracht wird und anschliessend der Formkörper mit Gold- und/oder Silberpartikel belegt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11-16, dadurch gekennzeichnet dass die
15 Formkörper in einem Zwischen- oder Endschrift bei Temperaturen im Bereich von 100 – 1000°C getempert werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperung
20 bei Temperaturen im Bereich von 200 – 600°C unter Inertgas durchgeführt wird.
19. Verwendung der Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Katalysator.
- 25 20. Verfahren zur selektiven und partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und einem Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Katalysator einsetzt.
- 30 21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass Propen zu Propenoxid oxidiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J23/52 B01J31/02 C07D301/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

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 43431 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;WADA MASAHIRO (JP); HARUTA MASATAKE (JP) 2 September 1999 (1999-09-02) see the passages indicated in EP-A-1005907 ---	1-21
P,X	EP 1 005 907 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECT (JP)) 7 June 2000 (2000-06-07) claims; examples page 4, line 39 -page 4, line 55 ---	1-21
X	DE 197 38 913 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 11 March 1999 (1999-03-11) claims 30,40,41 column 5, line 34,35 column 6, line 63-66 --- -/--	1-3, 16, 19

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2001

Date of mailing of the international search report

16/08/2001

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

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05072

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 64581 A (BAYER AG ;WEGENER GERHARD (DE); WEISBECK MARKUS (DE); SCHILD CHRIS) 2 November 2000 (2000-11-02) page 22, line 7-10; claims ---	1-21
P,X	WO 00 74841 A (BAYER AG ;KRAUS HARALD (DE); WEGENER GERHARD (DE); WEISBECK MARKUS) 14 December 2000 (2000-12-14) page 16, line 7-9; claims ---	1-21
A	WO 99 26936 A (AMORE MICHAEL BRIAN D ;DU PONT (US); SCHWARZ STEPHAN (US)) 3 June 1999 (1999-06-03) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No PCT/EP 01/05072

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9943431 A	02-09-1999	CN 1256646 T EP 1005907 A US 6252095 B	14-06-2000 07-06-2000 26-06-2001
EP 1005907 A	07-06-2000	US 6252095 B CN 1256646 T WO 9943431 A	26-06-2001 14-06-2000 02-09-1999
DE 19738913 A	11-03-1999	WO 9912994 A	18-03-1999
WO 0064581 A	02-11-2000	DE 19920753 A AU 5210000 A	26-10-2000 10-11-2000
WO 0074841 A	14-12-2000	DE 19925926 A AU 5676100 A	14-12-2000 28-12-2000
WO 9926936 A	03-06-1999	EP 1044196 A	18-10-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05072

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J23/52 B01J31/02 C07D301/10				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C07D				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	WO 99 43431 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;WADA MASAHIRO (JP); HARUTA MASATAKE (JP) 2. September 1999 (1999-09-02) see the passages indicated in EP-A-1005907 ---	1-21		
P,X	EP 1 005 907 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECT (JP)) 7. Juni 2000 (2000-06-07) Ansprüche; Beispiele Seite 4, Zeile 39 -Seite 4, Zeile 55 ---	1-21		
X	DE 197 38 913 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 11. März 1999 (1999-03-11) Ansprüche 30,40,41 Spalte 5, Zeile 34,35 Spalte 6, Zeile 63-66 --- -/--	1-3,16, 19		
<table border="0"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. August 2001		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/08/2001		
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 Schwaller, J-M		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05072

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 64581 A (BAYER AG ;WEGENER GERHARD (DE); WEISBECK MARKUS (DE); SCHILD CHRIS) 2. November 2000 (2000-11-02) Seite 22, Zeile 7-10; Ansprüche ---	1-21
P,X	WO 00 74841 A (BAYER AG ;KRAUS HARALD (DE); WEGENER GERHARD (DE); WEISBECK MARKUS) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) Seite 16, Zeile 7-9; Ansprüche ---	1-21
A	WO 99 26936 A (AMORE MICHAEL BRIAN D ;DU PONT (US); SCHWARZ STEPHAN (US)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05072

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9943431 A	02-09-1999	CN 1256646 T EP 1005907 A US 6252095 B	14-06-2000 07-06-2000 26-06-2001
EP 1005907 A	07-06-2000	US 6252095 B CN 1256646 T WO 9943431 A	26-06-2001 14-06-2000 02-09-1999
DE 19738913 A	11-03-1999	WO 9912994 A	18-03-1999
WO 0064581 A	02-11-2000	DE 19920753 A AU 5210000 A	26-10-2000 10-11-2000
WO 0074841 A	14-12-2000	DE 19925926 A AU 5676100 A	14-12-2000 28-12-2000
WO 9926936 A	03-06-1999	EP 1044196 A	18-10-2000