

Method for producing a supported catalyst

Citation for published version (APA):

Santen, van, R. A., Abbenhuis, H. C. L., Krijnen, S., & Hanssen, R. W. J. M. (1999). Method for producing a supported catalyst. (Patent No. WO9903581).

Document status and date:

Published: 28/01/1999

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 31/02, C07F 7/21, C08G 77/398, C07D 301/12, C07F 19/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/03581</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1999 (28.01.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04058</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1998 (01.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 30 376.5 16. Juli 1997 (16.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VAN SANTEN, Rutger, An- thony [NL/NL]; Schoutstraat 69, NL-5663 GG Geldrop (NL). ABBENHUIS, Hendrikus, Cornelius, Louis [NL/NL]; Vlaszak 51, NL-4811 GK Breda (NL). KRIJNEN, Si- mon [NL/NL]; Verwerkstraat, NL-5600 Eindhoven (NL). HANSSEN, Rob, Willem, Johan, Maria [NL/NL]; Het Eensel 7, NL-5768 XZ Meijel (NL).</p> <p>(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, 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), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SUPPORTED CATALYST</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TRÄGERKATALYSATORS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing supported catalysts by impregnating or imbibing SiO₂-based crystalline or amorphous support material with a pore diameter of 20 to 250 Å with silasesquioxane metal complexes. Said supported catalysts are suitable for oxidising or epoxidising unsaturated hydrocarbons or alcohols.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Erfindungsgemäß werden durch Imprägnieren oder Tränken von kristallinem oder amorphem Trägermaterial auf der Basis von SiO₂ mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å mit Silasesquioxan-Metallkomplexen Trägerkatalysatoren hergestellt, die zur Oxidation oder Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen geeignet sind.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators, der Silasesquioxan-Metallkomplexe als katalytisch aktive Verbindungen enthält, sowie die Verwendung dieser Trägerkatalysatoren zur Oxidation oder Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen.

Es ist bekannt, kristallines Titansilikalit (EP 100 119) als Katalysator zur selektiven Oxidation mit H_2O_2 -Lösungen zu verwenden.

Es ist ebenfalls bekannt, daß amorphe TiO_2 - SiO_2 -Oxide selektive Oxidationen mit organischen Hydroperoxiden katalysieren können.

Die Wirkung von Silasesquioxan-Titankomplexen als homogener Katalysator ist ebenfalls bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen heterogenen Katalysator auf der Basis von Silasesquioxan-Metallkomplexen bereitzustellen.

Der Katalysator soll sich durch eine hohe Wirtschaftlichkeit auszeichnen. Er soll eine hohe Lebensdauer aufweisen, thermisch und luftstabil sein sowie leicht abtrennbar sein.

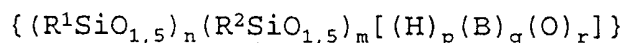
Erfindungsgemäß werden an sich bekannte kristalline oder amorphe Trägermaterialien auf der Basis von SiO_2 , mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å, vorzugsweise 20 bis

40 Å, insbesondere 20 bis 27 Å mit einer Silasesquioxan-Metallkomplex-Lösung imprägniert bzw. getränkt.

Als Silasesquioxan-Metallkomplexe im Sinne der Erfindung werden die Komplexe verstanden, die durch Umsetzung einer Metallverbindung mit einem Silasesquioxan mit definierter Zähigkeit erhalten werden.

Zur Herstellung der Komplexe werden Halogenide, insbesondere Chloride, C₁-C₂₀-alkyl- oder Aryl-Verbindungen, die kein Betawasserstoffatom enthalten, z. B. Methyl-, Benzyl-, Neopentyl-, Xylyl-, Mesityl-, Neophil-, Adamantyl-Verbindungen, Silyl-, Fluorenyl-, Idenyl-, Cyclopentadienyl-Verbindungen, wobei die einzelnen Liganden durch C₁-C₄-alkyl-, C₁-C₄-alkylsilyl, alkoxy-, aryl- oder arylsilyl-Gruppen substituiert sein können,

Oxide, Imide, Amide, Alkoxide (z. B. -OR, wobei R Wasserstoff, C₁-C₂₀-alkyl, insbesondere methyl, ethyl, isopropyl, tert.-butyl, aryl, insbesondere benzyl, phenyl, toluyl, naphthyl, xylyl, bedeutet) oder deren Mischverbindungen, z. B. Oxohalogenide, Aryl- oder Alkylhalogenide, Halogenamide oder Alkylalkoxide der Metalle der 4. bis 7. Nebengruppe des PSE und mindestens ein Silasesquioxan der allgemeinen Formel I



in der

R¹ C₅-C₁₀-cycloalkyl, insbesondere cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, norbornyl, adamantyl

R² OH

B H, OH, Halogen, alkoxy oder SiR³_y, wobei R³ C₁-C₄-alkyl, insbesondere methyl, aryl, insbesondere phenyl,

oder SiMe₂(CH₂)_sCH = CH₂, SiMe₂(CH₂)_sCH₂CH₂A,

SiMe₂(CH₂)_sCHACH₃, wobei A für OH, COOH, NH₂, SO₃⁻, COO⁻ und s für 1 bis 20 steht, sein kann,

y für 2 und 3 steht und

R¹ und R³ durch Halogen oder OH funktionalisiert sein können und

n 6 und 7

m 0 und 1

p 0 bis 4

q 0 bis 2

r 0 bis 2

bedeuten,

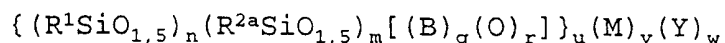
in einem organischen Lösungsmittel, z. B. einen alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Toluol, gegebenenfalls in Gegenwart einer basischen Verbindung, unter Rühren bei -80 °C bis 110 °C suspendiert. Das Herstellungsverfahren ist in den deutschen Patentanmeldungen 197 15 786.6 und 197 48 835.8 beschrieben.

Als basische Verbindung wird vorzugsweise Pyridin verwendet.

Als Metallverbindungen werden insbesondere Verbindungen von Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niob, Tantal, Rhenium verstanden.

Die Nebenprodukte werden durch einfaches Zentrifugieren abgetrennt.

Aus der überstehenden Lösung werden die Silanesesquioxan-Metallkomplexe der allgemeinen Formel II



in der

M für die Metalle und Y für die an das Metall gebundenen obengenannten Reste der Metallverbindung steht,

R¹, B, n, m, q, r die obengenannte Bedeutung haben,

R^{2a} Sauerstoff

u 1 bis 4

v 1 bis 4

w 0 bis 12

bedeuten,

z. B. durch Zugabe von Acetonitril direkt gefällt und in bekannter Weise gereinigt, z. B. durch Umkristallisation.

Die so hergestellten Metallkomplexe können z. B. 4- oder 6-fach koordinierte Metallkomplexe sein. So können nach dem obengenannten Verfahren z. B. Titankomplexe hergestellt werden, worin jedes Titanatom 6-fach koordiniert ist. Dieses Strukturmerkmal der 6-fachen Koordination aller Titanatome stellt eine wichtige Voraussetzung für die Hydrolysebeständigkeit der Metallkomplexe und für deren katalytische Wirksamkeit dar.

In einer Ausführungsform werden Silasesquioxan-Titan-komplexe, z. B. $[(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_7 \text{Si}_7\text{O}_{12}] \text{-Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{-H}_5)$ als katalytische Verbindung verwendet.

Als Trägermaterial im Sinne der Erfindung sind amorphe Trägermaterialien auf Basis von SiO₂ zu verstehen, die in bekannter Weise nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden können und die sich durch hohe Porosität und gleichmäßige Porenverteilung auszeichnen.

Trägermaterial im Sinne der Erfindung sind auch zeolithische Trägermaterialien, die mesoporös sind und einen Porendurchmesser von 20 bis 100 Å haben, z. B. MCM-41.

Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das Trägermaterial reines SiO₂.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält das Trägermaterial neben SiO_2 auch Aluminium in oxidischer Form, z. B. 0,1 Gew.-% Aluminium oder mehr.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Trägermaterialien verwendet, die folgende Parameter aufweisen.

Trägermaterial	BET-Oberfläche m^2/g	Porendurchmesser nm	Mikroporenvolumen cm^3/g	Makroporenvolumen cm^3/g
MCM-41	552	2,9	0,2	0,15
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	759	2,7	0,51 Gesamtporenvolumen	

Es wurde gefunden, daß neben dem Porendurchmesser des Trägermaterials auch der Aluminiumgehalt des Trägermaterials bedeutsam ist.

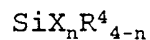
Das Si/Al-Atom-Verhältnis von MCM-41 kann zwischen 12 und ∞ , vorzugsweise 12 und 200 variieren.

Das Trägermaterial im Sinne der Erfindung kann einen Aluminiumgehalt (in oxidischer Form) von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% aufweisen.

In Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt des Trägermaterials erfolgt vor oder nach der Imprägnierung mit der Aktivkomponente eine Silylierung des Trägermaterials.

Es hat sich als günstig erwiesen, Trägermaterial ab einem Aluminiumgehalt von ca. 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 Gew.-%, zu silylieren.

Als Silylierungsmittel werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel III



in der

X Halogen oder OR⁵

R⁴, R⁵ aryl, vorzugsweise phenyl, C₁- bis C₁₀-alkyl, C₁ bis C₁₀-cycloalkyl, vorzugsweise methyl,

wobei die einzelnen Substituenten gleichfalls durch aryl oder C₁-C₁₀-alkyl substituiert sein können, und

n = 0 bis 4

bedeuten, verwendet.

Erfindungsgemäß wird bei einem Aluminiumgehalt von 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium das Trägermaterial vor oder nach der Imprägnierung mit dem Silasesquioxan-Metallkomplex silyliert, um die Hydrophobie des Trägermaterials einzustellen. Die Silylierung des Trägermaterials erfolgt in an sich bekannter Weise, indem das Silylierungsmittel, z. B. Dichlordiphenylsilan oder Dichlordimethylsilan mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird.

Vorzugsweise erfolgt die Silylierung durch Kochen am Rückfluß.

Als Lösungsmittel für die Imprägnierung oder Silylierung sind die an sich bekannten organischen Lösungsmittel geeignet.

Insbesondere sind für die Imprägnierung Lösungsmittel geeignet, in denen die verwendeten Silasesquioxan-Metallkomplexe löslich sind.

Vorzugsweise werden Hexan, Methylenchlorid oder Toluol verwendet.

Die Silylierung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Hexan.

Gegebenenfalls kann der Trägerkatalysator nach der Imprägnierung oder der Silylierung getrocknet werden.

Der erfindungsgemäß hergestellte Trägerkatalysator zeichnet sich durch eine hohe Wirtschaftlichkeit aus. Im beobachteten Versuchszeitraum trat kein Leaching-Effekt auf. Der Katalysator ist thermisch stabil, luftstabil und weist eine hohe Abriebfestigkeit auf. Er ist leicht aus den Reaktionsgemischen abtrennbar, z. B. durch einfaches Filtrieren. Es wurde gefunden, daß der Katalysator ohne Aktivitätsverlust mindestens drei Reaktionszyklen z. B. einer Epoxidierung von Alkenen standhält.

Der erfindungsgemäß hergestellte Trägerkatalysator kann sowohl in Pulverform als auch als stückiger Formkörper verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trägerkatalysatoren. Sie umfassen kristallines oder amorphes Trägermaterial auf Basis von SiO_2 mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å, vorzugsweise 20 bis 40 Å, und Silasesquioxan-Metallkomplexe der allgemeinen Formel II als katalytisch aktive Verbindung. Die Komplexe der Formel II sind weiter oben erläutert. Die katalytisch aktive Verbindung (man kann eine Verbindung der Formel II einsetzen, gewünschtenfalls aber auch mehrere Verbindungen der Formel II) ist dann im Trägermaterial getränkt oder imprägniert enthalten. Da die katalytisch aktive Verbindung somit im Porensystem des Trägermaterials mit Mesoporen eingelagert ist, tritt kein Leaching auf.

Bevorzugte Ausführungsformen des Trägermaterials und der Sesquisiloxan-Metallkomplexe sind weiter oben beschrieben. Ein besonders bevorzugter Trägerkatalysator weist einen Gehalt von 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% Aluminium, auf.

Aluminiumhaltige Trägerkatalysatoren, z. B. mit mehr als 0,5 Gew.-% Aluminium sind vorzugsweise silyliert. Besonders vorteilhaft liegen Trägerkatalysatoren mit einem Gehalt von Aluminium im Trägermaterial ab 0,2 Gew.-% silyliert vor. Bevorzugte Silylierungsmittel sind weiter oben beschrieben. Auf diese Weise sind Trägerkatalysatoren mit eingestellter Hydrophobie des Trägermaterials erhältlich.

Die erfindungsgemäß hergestellten Trägerkatalysatoren sind geeignet die Oxidation oder die Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise von Alkenen oder Alkoholen, insbesondere in Gegenwart von tert. Butylhydroperoxid (TBHP), zu katalysieren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, jedoch nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Imprägnierung des Trägerkatalysators

50 ml einer 10^{-3} -molaren Lösung von $[(c-C_6H_{11})_7Si_7O_{12}]-Ti(\eta^5-C_5H_5)$ in Hexan werden langsam in eine Suspension von 2 g MCM-41 und 50 ml Hexan eingebracht und 24 Stunden gerührt.

Der Katalysator wird abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und 24 Stunden bei 80 °C getrocknet.

Zusammensetzung: 1,2 mg Ti/g Träger

Beispiel 2:

Silylierung des Trägerkatalysators

0,5 g eines gemäß Beispiel 1 imprägnierten Trägerkatalysators mit einem Si/Al-Verhältnis von 42 (Atomverhältnis) werden mit einer Lösung von 70 ml Hexan und 2,5 g Dichlordiphenylsilan 72 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Katalysator wird abfiltriert, je dreimal mit je 20 ml Hexan und Aceton gewaschen und bei 80 °C 24 Stunden getrocknet.

Zusammensetzung: 1,2 mg Ti/g Träger

Beispiel 3:

Silylierung des Trägerkatalysators

Ein amorphes Trägermaterial auf Basis von SiO₂, das nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde, mit einer BET-Oberfläche von 759 m²/g, einem Gesamtporenvolumen von 0,51 cm³/g und einem Aluminiumoxidgehalt von 2,7 Gew.-% wird analog Beispiel 1 imprägniert und analog Beispiel 2 silyliert.

Zusammensetzung: 1,2 mg Ti/g Träger

Beispiele 4 - 6:

Epoxidation von Cycloocten

1,6 mmol Cycloocten und 1,6 mmol tert. Butylhydroperoxid werden in 1 ml Hexan gemischt. In Gegenwart von 60 mg Ti-Katalysator erfolgt die Umsetzung bei 50 °C.

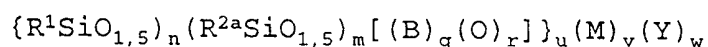
Ergebnisse siehe Tabelle 1

Tabelle 1

Ti-Katalysator Si/Al Verhältnis	Umsatz nach 22 h %	
125	65	silyliert
∞	84	--
∞	77	silyliert

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren, die Silasesquioxan-Metall-Komplexe der allgemeinen Formel II



in der

R¹ C₅-C₁₀-cycloalkyl-, norbornyl, adamantyl

R^{2a} Sauerstoff

B SiR³_y, wobei R³, C₁-C₄-alkyl, aryl sein kann,

H, OH, Halogen, alkoxy,

SiMe₂(CH₂)_s CH = CH₂, SiMe₂(CH₂)_sCH₂CH₂A, SiMe₂(CH₂)_sCHACH₃,

wobei A für OH, COOH, NH₂, SO₃⁻, COO⁻, und s für 1 bis 20 steht,

y für 2 und 3 steht und

R¹ und R³ durch Halogen oder OH funktionalisiert sein können,

M Metalle der 4. bis 7. Nebengruppe des PSE

Y C₁-C₂₀-alkyl- oder aryl-Gruppen, die kein Betawasserstoffatom enthalten, z. B. methyl, benzyl, neopentyl, xylyl, mesityl, neophil, adamantyl, silyl, fluorenyl, indenyl-, cyclopentadienyl, wobei die einzelnen Substituenten durch C₁-C₄-alkyl-, C₁-C₄-alkylsilyl, alkoxy-, aryl- oder arylsilyl-Gruppen substituiert sein können, oxo, imido, Halogen, OR wobei R Wasserstoff, C₁-C₂₀-alkyl, insbesondere methyl, ethyl, isopropyl, tert. butyl, aryl, insbesondere benzyl, phenyl, toluyl, naphthyl, xylyl, bedeuten

wobei Y gleich oder verschieden sein kann

und

n 6 und 7

m 0 und 1

q 0 bis 2
r 0 bis 2
u 1 bis 4
v 1 bis 4
w 0 bis 12

bedeuten

als katalytische Verbindung enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß kristallines oder amorphes Trägermaterial auf der Basis von SiO_2 mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å mit der katalytischen Verbindung imprägniert oder getränkt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial einen Porendurchmesser von 20 bis 40 Å hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium enthält.

4. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial vor oder nach der Imprägnierung mit der katalytischen Verbindung mit einem Silylierungsmittel behandelt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel Dichlordiphenylsilan oder Dichlordimethylsilan verwendet wird.

6. Verwendung der Trägerkatalysatoren gemäß Anspruch 1 bis 5 zur Oxidation oder Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen.

7. Verwendung der Trägerkatalysatoren gemäß Anspruch 1 bis 6 zur Epoxidierung von Alkenen.

8. Trägerkatalysator, umfassend kristallines oder amorphes Trägermaterial auf Basis von SiO_2 mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å und einen oder mehrere Silasesquioxan-Metallkomplexe der allgemeinen Formel II als katalytisch aktive Verbindung.

9. Trägerkatalysator nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Porendurchmesser von 20 bis 40 Å.

10. Trägerkatalysator nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium im Trägermaterial.

11. Trägerkatalysator nach Anspruch 10 mit einem Aluminiumgehalt von mindestens 0,5 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß er silyliert ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: national Application No
PCT/EP 98/04058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J31/02 C07F7/21 C08G77/398 C07D301/12 C07F19/00

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 6 B01J C07F C08G C07D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 24344 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 10 July 1997 see page 6, line 10 - line 25; claims 1-4; example 2.8 ---	1,4,6-8
E	WO 98 46352 A (SOLVAY DEUTSCHLAND ;SANTEN RUTGER ANTHONY VAN (NL); ABENHUIS HEND) 22 October 1998 see page 12, paragraph 5 - page 13, paragraph 2 & DE 197 15 786 A (SOLVAY DEUTSCHLAND) 22 October 1998 cited in the application -----	1,2,6-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o 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

19 November 1998

Date of mailing of the international search report

01/12/1998

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

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04058

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9724344 A	10-07-1997	US 5750741 A EP 0876360 A	12-05-1998 11-11-1998
WO 9846352 A	22-10-1998	DE 19715786 A	22-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04058

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B01J31/02 C07F7/21 C08G77/398 C07D301/12 C07F19/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 B01J C07F C08G C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 24344 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 10. Juli 1997 siehe Seite 6, Zeile 10 - Zeile 25; Ansprüche 1-4; Beispiel 2.8 ---	1,4,6-8
E	WO 98 46352 A (SOLVAY DEUTSCHLAND ;SANTEN RUTGER ANTHONY VAN (NL); ABBENHUIS HEND) 22. Oktober 1998 siehe Seite 12, Absatz 5 - Seite 13, Absatz 2 & DE 197 15 786 A (SOLVAY DEUTSCHLAND) 22. Oktober 1998 in der Anmeldung erwähnt -----	1,2,6-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/12/1998

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

Faria, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04058

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9724344 A	10-07-1997	US 5750741 A EP 0876360 A	12-05-1998 11-11-1998
WO 9846352 A	22-10-1998	DE 19715786 A	22-10-1998